

VICTOR ISAC

CHIMIE FIZICĂ
LUCRĂRI PRACTICE

Victor Isac Ana Onu
Cornelia Tudoreanu Gheorghe Nemțoi

CHIMIE FIZICĂ

LUCRĂRI PRACTICE

Manualul include descrierea a 129 lucrări practice de laborator de chimie fizică și anume de termodinamică (53), electrochimie (21), cinetică chimică și cataliză (28), chimie coloidală (chimie fizică a sistemelor disperse) (27). Fiecare lucrare (sau bloc de lucrări) este precedată de o introducere teoretică concisă. O parte din lucrările practice sunt formulate de autori, celelalte sunt selectate din literatură și prezentate, de regulă, cu modificări de ordin mai mult sau mai puțin esențial.

Lucrarea se adresează studenților de la instituțiile de învățământ superior care studiază disciplinele «Termodinamica chimică», «Cinetica chimică și cataliza», «Electrochimia», «Chimia coloidală» (chimia fizică a sistemelor disperse), poate fi folosită de asemenea de specialiști din știință, învățământ sau producție care doresc să-și îmbogățească cunoștințele în aceste domenii.

INTRODUCERE

Prezentul manual este adresat studenților de la facultățile de chimie din Universități, însă modul de sistematizare a aspectelor teoretice, cât și de expunere a lucrărilor de laborator permite utilizarea lui și de către studenții de la specialitățile medico-biologice și tehnice din instituțiile de învățământ superior.

Scopul lucrărilor experimentale propuse este de a aprofunda cunoștințele studenților în domeniul termodinamicii chimice, cineticii chimice și catalizei, electrochimiei și chimiei coloidale, materii predate în cadrul disciplinelor opționale în conformitate cu cerințele programelor de, respectiv, «Chimie fizică» și «Chimie coloidală» pentru Universități.

Se consideră rațional ca la îndeplinirea lucrărilor de laborator să se utilizeze modul frontal de lucru (când laboratorul dispune de utilajul și reactivii necesari pentru multiplicarea instalațiilor respective) sau ca lucrările experimentale să urmeze după predarea cursului respectiv, dat fiind faptul că ele se referă la toate capitolele chimiei fizice și coloidale. Întrucât practica demonstrează că, de regulă, studenții încep îndeplinirea lucrărilor experimentale cu mult înainte de terminarea predării cursului normativ, fiecare lucrare (sau bloc de lucrări) este precedată de o prezentare în formă concisă a teoriei care constituie baza experimentului.

Prima secțiune a cărții include lucrări experimentale atașate părții inițiale a cursului de Chimie fizică intitulată «Termodinamică chimică». Se propun pentru îndeplinire lucrări practice ce țin de calcule colorimetrice, de studiul soluțiilor lichide și al echilibrului de fază. Secțiunea a doua include lucrări practice de «Cinetică chimică și cataliză». Secțiunea a treia descrie lucrări practice, care corespund capitolelor de bază ale electrochimiei moderne. Lucrările practice de chimie coloidală sunt expuse în secțiunea a patra.

Unele lucrări practice sunt prezentate într-un număr mai mare de variante decât prevede cuantumul de ore, de obicei, acordat unei

lucrări de laborator, astfel fiecare grup de studenți poate efectua lucrarea respectivă, utilizând diverse variante.

În care sunt incluse lucrări de laborator descrise în diferite manuale practice universitare cu unele modificări de ordin mai mult sau mai puțin esențial, cât și un șir de lucrări originale.

Vom fi recunoscători tuturor cititorilor care vor trimite la adresa noastră obiecții, sugestii, propuneri menite să îmbunătățească conținutul cărții.

Introducere

Secțiunea I. TERMODINAMICA CHIMICA

Capitolul I.1. TERMOCHIMIA	14
I.1.1. CONSIDERAȚII GENERALE	14
I.1.1.1. Efect caloric (termic). Relații de definiție și metode de determinare	15
I.1.1.2. Capacitate calorică (termică)	17
I.1.1.3. Elemente de calorimetrie. Principii. Tipuri de calorimetre	19
I.1.1.4. Calcule calorimetrice	27
I.1.2. LUCRĂRI DE LABORATOR	31
A. OBȚINEREA EFECTELOR TERMICE ALE PROCESELOR FIZICE ȘI CHIMICE DIN MĂSURĂTORI CALORIMETRICE	31
A.1. Capacități calorice și călduri de amestecare	31
Lucrarea 1. Determinarea capacității calorice (termice)	31
Lucrarea 2. Determinarea entalpiilor de dizolvare și de diluare	35
Lucrarea 3. Determinarea entalpiei de amestecare a lichidelor	41
A.2. Căldura latentă de vaporizare a unui lichid Legea lui Trouton	44
Lucrarea 4. Determinarea căldurii de vaporizare a lichidelor ușor volatile	
Determinarea căldurii de vaporizare a unui lichid la temperatura sa de fierbere	47
A.3. Căldura de hidratare. Utilizarea legii lui Hess	50
Lucrarea 5. Determinarea căldurii de hidratare a CuSO_4	50
A.4. Efecte termice ale reacțiilor în soluție. Cicluri termochimice	52
Lucrarea 6. Determinarea efectului termic al unei reacții cu formare de precipitat	55
Lucrarea 7. Determinarea căldurii de neutralizare	59
A.5. Căldura de combustie și de formare. Bomba calorimetrică	62
Lucrarea 8. Căldura de combustie. Determinarea căldurii de formare a unei substanțe din căldura sa de combustie	62
B. EFECTUL TERMIC ȘI CONCENTRAȚIA. TITRAREA TERMOMETRICĂ ȘI ENTALPICĂ	66
B.1. Aspecte cantitative ale relației efect termic—concentrație	66
B.2. Aparatura utilizată pentru titrarea termometrică și entalpică	70

Lucrarea 9. Titrarea termometrică a HCl cu NaOH	73
Lucrarea 10. Titrarea termometrică a $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ cu $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	74
Lucrarea 11. Titrarea termometrică a Zn^{2+} cu tartrat disodic	75
Lucrarea 12. Analiza unui amestec de Ca^{2+} și Mg^{2+} prin titrare termometrică	75
Lucrarea 13. Determinarea concentrației ionilor Cr(VI) prin titrarea entalpică (calorimetrică)	75
Lucrarea 14. Determinarea conținutului de calciu prin titrare entalpică	78
Lucrarea 15. Determinarea conținutului de magneziu prin titrare entalpică	78
C. METODE TERMIC-DINAMICE. ANALIZA TERMICĂ DIFERENȚIALĂ (DTA) ȘI CALORIMETRIA DIFERENȚIALĂ CU COMPENSAREA PUTERII CALORICE (DSC)	78
C.1. Principii și aparatură	78
C.1.1. Analiza termică diferențială (DTA)	78
C.1.2. Calorimetria diferențială cu compensarea puterii calorice (DSC)	81
C.2. Interpretarea curbelor termice. Calculul efectelor termice	82
Lucrarea 16. Fenomene fizice și chimice detectabile prin metode termic-dinamice	85
16.1. Analiza termică diferențială, a unui compus cristalin. Fenomenul de topire-cristalizare	85
16.2. Studiul prin DTA a unui amestec binar de săruri	86
16.3. Analiza termică a compușilor hidratați	86
16.4. Determinarea efectului termic al unei reacții în fază solidă	88
16.5. Aplicarea tehnicilor DTA și DSC la studiul polimerilor	89
16.5.1. Topirea și cristalizarea unui polimer. Determinarea entalpiei de topire, a entropiei de topire și a gradului de cristalinitate al unui polimer	89
16.5.2. Determinarea temperaturii de tranziție vitroasă (sticloasă) T_g a unui polimer	91
D. Metode necalorimetrice de determinare a efectelor termice	94
Capitolul I.2. ECHILIBRE INTRE FAZE	95
I.2.1. Considerații teoretice	95
I.2.2. Lucrări de laborator	99
A. Sisteme monocomponente	99
A.1. Echilibrul lichid—vapori și solid—vapori. Diagrame de fază	99
Lucrarea 1. Dependența presiunii de vapori a unui lichid pur de temperatură. Calculul căldurii latente molare de vaporizare.	99
Lucrarea 2. Determinarea presiunii de vapori a unui solid. Calculul entalpiei de sublimare	105
B. Sisteme bicomponente	107
B.1. Echilibrul lichid—vapori pentru sisteme binare cu componenți total miscibili. Diagrame izobare și izoterme la sisteme ideale și neideale	107
Lucrarea 1. Construirea diagramei izobare a sistemului acetonă—benzen	112

Lucrarea 2. Diagrama izobară a unui sistem binar cu azeotrop. Calculul coeficienților de activitate în sistemul alcool etilic—benzen	115
Lucrarea 3. Determinarea masei molare a unei substanțe nevolatile prin măsurători ebullioscopice	119
B.2. Echilibrul lichid—vapori pentru un sistem format din două lichide nemiscibile	125
Lucrarea 4. Determinarea temperaturii de fierbere a unui amestec de lichide nemiscibile și calcularea masei molare a unuia dintre componenți	125
B.3. Echilibrul lichid—lichid pentru sisteme binare	128
Lucrarea 5. Determinarea solubilității reciproce a două lichide. Diagrame de miscibilitate	128
B.4. Echilibrul lichid—solid la sisteme binare	131
B.4.1. Tipuri de echilibre lichid-solid și diagrame de echilibru specifice	131
B.4.2. Echilibrul soluție diluată—solvent solid. Crioscopia. Principiul și posibilitățile de utilizare a metodei crioscopice	134
Lucrarea 6. Determinarea masei molare a unui neelectrolit din măsurători crioscopice	137
Lucrarea 7. Determinarea masei molare prin metoda microcrioscopică. Metoda Rast	139
Lucrarea 8. Crioscopia la soluții de electroliți	140
Lucrarea 9. Determinarea coeficientului osmotic și a coeficienților de activitate din măsurători crioscopice	143
B.4.3. Echilibrul soluție concentrată—solvit solid	145
Lucrarea 10. Determinarea căldurii de dizolvare din măsurători de solubilitate	146
B.4.4. Echilibrul soluție lichidă (topitură)—solid	149
Lucrarea 11. Construirea diagramei de fază a unui sistem ce formează cristale mixte	149
Lucrarea 12. Diagrama de fază a unui sistem cu eutectic. Analiza termică a unui sistem care nu formează cristale mixte	153
Lucrarea 13. Analiză termică a unui aliaj	155
C. Sisteme cu trei componenți	157
C.1. Echilibrul lichid—lichid într-un sistem ternar	158
Lucrarea 14. Repartiția unei substanțe între doi solvenți nemiscibili. Legea de distribuție Nernst	158
Lucrarea 15. Determinarea experimentală a curbei de solubilitate a unui sistem ternar. Diagrama Gibbs	162
 Capitolul 1.3. SOLUȚII LICHIDE. PROPRIETĂȚILE SOLUȚIILOR LICHIDE. DETERMINAREA UNOR PARAMETRI STRUCTURAL-TERMODINAMICI DIN MĂSURĂTORI ÎN SOLUȚIE	 166
1.3.1. Considerații teoretice	166
1.3.2. Lucrări de laborator	169
1.3.2.1. Mărimi molare parțiale. Mărimi de amestecare și de exces la soluții lichide	169
Lucrarea 1. Relații între volumul și compoziția amestecurilor. Determinarea volumelor molare parțiale și a volumelor de amestecare și de exces	169
Lucrarea 2. Determinarea entalpiei de exces a unei soluții binare	175

1.3.2.2. Proprietăți coligative ale soluțiilor. Posibilități de utilizare pentru determinări de mase molare la substanțe macromoleculare	176
Lucrarea 3. Osmometria cu presiune de vapori. Metoda «termoelectrică» de măsurare a maselor molare la substanțe micro- și macromoleculare	178
Lucrarea 4. Crioscopia la substanțe micro- și macromoleculare	183
1.3.2.3. Determinarea unor parametri structural-termodinamici din măsurători în soluții macromoleculare	185
Lucrarea 5. Determinarea masei molare medii numerice și a coeficienților viriali din măsurători de presiune osmotică	185
Lucrarea 6. Determinarea masei molare a coeficienților viriali și a formei și dimensiunilor macromoleculelor în soluție. Metoda difuziei luminii	190
Lucrarea 7. Determinarea masei molare și a formei macromoleculelor în soluție din măsurători viscozimetrice	195
Capitolul 1.4. ECHILIBRUL CHIMIC	
1.4.1. Considerații teoretice	198
1.4.2. Lucrări de laborator	203
A. Echilibrul chimic în sisteme omogene gazoase	203
Lucrarea 1. Determinarea constantei de echilibru și a mărimilor $\Delta G^0_{r, T}$, ΔH^0_r și ΔS^0_r pentru reacția dintre $\text{CO}_2(\text{g})$ și $\text{H}_2(\text{g})$ la presiuni mici	203
B. Echilibrul chimic în sisteme omogene lichide	206
Lucrarea 2. Disocierea tetraoxidului de azot. Studiul termodinamic al reacției $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$	206
Lucrarea 3. Studiul termodinamic al reacției $\text{I}_2 + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_3^-$ în soluție apoasă	208
Lucrarea 4. Studiul spectrofotometric al reacției de transformare a indicatorului galben de metanil în mediu acid. Determinarea valorilor K_c , $\Delta G^0_{r, T}$, ΔH^0_r și ΔS^0_r	213
Lucrarea 5. Determinarea constantei de instabilitate a unui complex format dintre cloranil și naftalină în mediu de CCl_4	215
B.1. Sugestii pentru alte lucrări	217
C. Echilibrul chimic în sisteme eterogene	218
Lucrarea 6. Determinarea constantei de echilibru și a entalpiei de reacție pentru procesul de reducere a $\text{CoCl}_2(\text{s})$ cu $\text{H}_2(\text{g})$	218
C.1. Sugestii pentru alte lucrări	222
BIBLIOGRAFIE	223

Secțiunea II. CINETICĂ CHIMICĂ ȘI CATALIZĂ

Capitolul II.1. Noțiuni teoretice	224
II.1.1. Viteza de reacție	225
II.1.2. Legea acțiunii maselor	227
II.1.3. Ordinul de reacție și molecularitatea	228
II.1.4. Cinetica reacțiilor simple	232
II.1.5. Cinetica reacțiilor complexe	236
II.1.6. Influența temperaturii asupra vitezei de reacție. Energia de activare	242

II.1.7. Noțiuni de teorii în cinetica chimică	244
II.1.8. Reacții în lanț și fotochimice	251
II.1.9. Cataliza omogenă	258
II.1.10. Cataliza eterogenă	267
II.1.11. Cataliza enzimatică	276
Capitolul II.2. LUCRĂRI DE LABORATOR	279
A. Studiarea cineticii reacțiilor chimice	279
Lucrarea 1. Studiarea reacției de descompunere a ionilor complecși $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$	279
Lucrarea 2. Studiarea reacției de descompunere a murexidului în mediu acid	286
Lucrarea 3. Studiarea cineticii de aquație a ionilor complecși de Co^{3+} (hidroliza acidă) prin metoda colorimetrică	289
Lucrarea 4. Studiarea cineticii reacției de hidratare a anhidridei acetice prin metoda de conductibilitate electrică	292
Lucrarea 5. Studiul cinetic al reacției de descompunere a ureei în soluții apoase prin metoda conductibilității electrice	300
Lucrarea 6. Saponificarea acetatului de etil în mediu bazic	304
B. Cinetica reacțiilor în lanț și fotochimice	312
Lucrarea 1. Oxidarea izopropilbenzenului în fază lichidă	312
Lucrarea 2. Mecanismul și cinetica descompunerii fotochimice a peroxidului de hidrogen	318
Lucrarea 3. Determinarea randamentului cuantic la descompunerea peroxidului de hidrogen	324
Lucrarea 4. Studiul cinetic al procesului de polimerizare radicalică al metilmetacrilatului	328
C. Cataliza acido-bazică	333
Lucrarea 1. Inversia zaharozei	333
Lucrarea 2. Mutarotația glucozei	340
Lucrarea 3. Iodurarea acetonei	347
Lucrarea 4. Hidroliza acetatului de etil în mediu acid	352
D. Cataliza omogenă prin ioni ai metalelor tranzitionali și combinațiile lor complexe	359
Lucrarea 1. Cataliza omogenă prin compuși complecși de bicarbonat de mangan(II)	359
Lucrarea 2. Descompunerea catalitică a peroxidului de hidrogen în prezența ionilor de fier(II)	372
Lucrarea 3. Descompunerea catalitică a peroxidului de hidrogen prin complecșii amoniacali de cupru(II)	383
Lucrarea 4. Determinarea compoziției catalizatorului în sistemul $\text{Mn(II)}-\text{o-fenantrolină}-\text{H}_2\text{O}_2$	390
Lucrarea 5. Determinarea compoziției catalizatorului în sistemul $\text{Mn(II)}-\alpha, \alpha'\text{-dipiridil}-\text{H}_2\text{O}_2$	396
Lucrarea 6. Descompunerea catalitică a peroxidului de hidrogen prin complecșii de nichel(II) cu monoetanolamină	402
E. Cataliza eterogenă	407
Lucrarea 1. Descompunerea catalitică eterogenă a peroxidului de hidrogen	407
Lucrarea 2. Deshidratarea catalitică a etanolului în torent	413

Lucrarea 3. Descompunerea catalitică eterogenă a metanolului . . .	417
F. Cataliza enzimatică, reacții oscilante . . .	420
Lucrarea 1. Cinetica și mecanismul reacției de hidroliză catalitică a p-nitro-anilid-N-benzoil-L-argininei cu tripsină . . .	420
Lucrarea 2. Reacții oscilante . . .	424
Lucrarea 3. Dizolvarea marmurii în acid clorhidric . . .	428
Lucrarea 4. Descompunerea termică a permanganatului de potasiu . .	433
BIBLIOGRAFIE . . .	441

Secțiunea III. ELECTROCHIMIE

Capitolul III.1. CONDUCTIBILITATEA ELECTRICA A SOLUȚIILOR DE ELECTROLIȚI . . .	442
III.1.1. Noțiuni teoretice de bază . . .	442
III.1.2. Conductibilitatea electrică a soluțiilor neapoase de electroliți . . .	445
III.1.3. Dependența conductivității echivalente de temperatură . .	447
III.1.4. Legea diluției a lui Ostwald . . .	448
Lucrarea 1. Măsurarea conductivității electrice a soluțiilor de electroliți .	449
Lucrarea 2. Studiul dependenței conductivității electrice a soluțiilor de electroliți de concentrație . . .	452
Lucrarea 3. Studiul influenței temperaturii asupra conductivității echivalente și viscozității soluțiilor de electroliți în apă și amestecuri apă—solvent organic . . .	454
III.1.5. Titrarea conductometrică . . .	456
Lucrarea 4. Determinarea punctului de echivalență și a concentrației soluțiilor de electroliți prin titrare conductometrică . . .	459
Lucrarea 5. Determinarea solubilității și a funcțiilor termodinamice de dizolvare a unei sări greu solubile prin metoda conductometrică . .	460
Capitolul III.2. NUMERE DE TRANSPORT ALE IONILOR IN SOLUȚIE . .	462
III.2.1. Definirea numerelor de transport . . .	462
III.2.2. Metoda Hittorf . . .	463
Lucrarea 1. Determinarea numerelor de transport al ionilor din soluția de acid sulfuric . . .	470
Lucrarea 2. Determinarea numerelor de transport al ionilor din soluția apoasă de clorură de potasiu . . .	472
III.2.3. Metoda suprafețelor mobile . . .	473
Lucrarea 3. Determinarea numerelor de transport prin metoda suprafețelor mobile . . .	476
Capitolul III.3. TERMODINAMICA ELECTROCHIMICĂ . . .	476
III.3.1. Tensiunea electromotoare a elementelor galvanice . .	477
III.3.2. Termodinamica sistemelor electrochimice reversibile . .	481
III.3.3. Tipuri de electrozi . . .	484
III.3.4. Celule galvanice . . .	489
Lucrarea 1. Determinarea tensiunii electromotoare a unui element galvanic	492
Lucrarea 2. Determinarea dependenței de temperatură a t. e. m. a celulei galvanice și calcularea funcțiilor termodinamice ale reacției ce are loc în celulă . . .	499

Lucrarea 3. Determinarea factorului de activitate prin măsurători de t.e.m.	509
III.3.5. Titrarea potențiometrică	504
Lucrarea 4. Determinarea potențiometrică a constantei de aciditate a unui acid slab	509
Lucrarea 5. Determinarea funcțiilor termodinamice ale reacției redox prin titrare potențiometrică	514
Lucrarea 6. Potențialul de difuzie în celulele galvanice de concentrație constituite din electrozi de specia a II-a	516
Lucrarea 7. Solubilitatea hidroxizilor și pH-ul de precipitare	517
Capitolul III.4. CINETICA ELECTROCHIMICA	520
III.4.1. Viteza reacțiilor electrochimice, supratensiunea la electrozi	520
III.4.2. Cinetica electrochimică pe electrodul picător de mercur	525
III.4.3. Maximele pe curbele polarografice	531
III.4.4. Metoda polarografică în condițiile cineticii mixte	532
III.4.5. Celula polarografică și metoda obținerii polarogramelor	535
Lucrarea 1. Tensiunea de descompunere și potențialul de descărcare	538
Lucrarea 2. Studiul dependenței curentului limită de difuzie de concentrația speciei ce se reduce	541
Lucrarea 3. Studiul dependenței curentului limită de difuzie de înălțimea coloanei de mercur și timpul de viață al picăturii	542
Lucrarea 4. Studiul cineticii descărcării ionului H_3O^+ pe electrodul picător de mercur	542
Lucrarea 5. Influența structurii stratului dublu electric asupra vitezei de descărcare a ionilor H_3O^+	542
Lucrarea 6. Influența prezenței și absenței oxigenului asupra curbelor polarografice	543
III.4.6. Studiul cineticii electrochimice pe electrodul disc rotitor	543
BIBLIOGRAFIE	544

Secțiunea IV. Chimie coloidală

Capitolul IV. 1. NOȚIUNI INTRODUCTIVE	546
IV.1.1. Obiectul chimiei coloidale. Caracteristica generală a sistemelor disperse	546
Capitolul IV.2. FIZICO-CHIMIA SUPRAFETELOR	550
IV.2.1. Fenomene superficiale generale	550
IV.2.1.1. Particularitățile suprafețelor de separație. Termodinamica stratului superficial	550
IV.2.1.2. Fenomene de umectare și de capilaritate	556
IV.2.1.3. Metode de măsurare a tensiunii superficiale	562
Lucrarea 1. Variația tensiunii superficiale a lichidelor pure cu temperatura. Determinarea energiei totale a stratului superficial	571
Lucrarea 2. Influența straturilor de adsorbție asupra capacității de umectare. Determinarea energiei de adeziune	572
Lucrarea 3. Determinarea tensiunii superficiale la granița de separație lichid—lichid. Regula lui Antonov	574

Capitolul IV.3. FENOMENE DE ADSORBȚIE	575
IV.3.1. Generalități	575
IV.3.2. Adsorbția pe suprafața lichidelor	578
IV.3.3. Regula lui Traube-Duclaux	584
IV.3.4. Izoterma straturilor subțiri	585
IV.3.5. Adsorbția din soluții pe suprafețe solide	587
IV.3.6. Adsorbția electroliților. Schimbul ionic	591
Lucrarea 4. Adsorbția substanțelor tensioactive din soluții la interfața lichid—gaz	595
Lucrarea 5. Studiul capacității de adsorbție (activității superficiale) a substanțelor tensioactive care aparțin unei serii omoloage	597
Lucrarea 6. Adsorbția substanțelor tensioactive din soluții pe suprafața unui adsorbant solid. Determinarea suprafeței specifice a adsorbantului	598
Lucrarea 7. Adsorbția acizilor organici din soluții pe suprafața adsorbantilor solizi	599
Lucrarea 8. Adsorbția coloranților din soluții apoase pe suprafața cărbunilor activi	601
Lucrarea 9. Studiul adsorbției de schimb prin metoda potențiometrică	603
Lucrarea 10. Studiul echilibrului adsorbției de schimb	605
Capitolul IV.4. OBTINEREA ȘI PURIFICAREA SISTEMELOR COLOIDALE	607
IV.4.1. Prepararea solilor liofobi prin condensare	607
IV.4.2. Obținerea solilor prin dispersare	612
IV.4.3. Metode de purificare a solilor	614
Lucrarea 11. Prepararea și purificarea soluțiilor coloidale	616
Capitolul IV.5. PROPRIETAȚILE CINETIC-MOLECULARE ALE SISTEMELOR DISPERSE	620
IV.5.1. Mișcarea browniană	621
IV.5.2. Difuzia	622
IV.5.3. Echilibrul de sedimentare	623
IV.5.4. Sedimentarea. Analiza de sedimentare	624
Lucrarea 12. Analiza de sedimentare a unei suspensii în câmpul gravitațional	633
Capitolul IV. 6. PROPRIETAȚILE OPTICE ALE SISTEMELOR DISPERSE	
IV.6.1. Difuzia și absorbția luminii în sistemele coloidale	634
IV.6.2. Metodele optice de studiere a sistemelor coloidale	637
Lucrarea 13. Determinarea razei particulelor unui sistem dispers pentru care este aplicabilă ecuația lui Rayleigh prin metoda turbidimetrică	641
Lucrarea 14. Determinarea razei particulelor unui sistem dispers pentru care nu este aplicabilă ecuația lui Rayleigh prin metoda turbidimetrică	643
Capitolul IV.7. PROPRIETAȚILE ELECTROCINETICE ALE SISTEMELOR DISPERSE	644
IV.7.1. Fenomene electrocinetice. Structura stratului dublu electric	644
Lucrarea 15. Determinarea potențialului electrocinetic al solului de hidroxid feric prin metoda electroforetică	654

Lucrarea 16. Determinarea punctului izoelectric al gelatinei	655
Capitolul IV.8. STABILITATEA ȘI DISTRUGEREA SISTEMELOR DISPERSE	659
IV.8.1. Bazele teoriei contemporane DLVO a coagulării	659
Lucrarea 17. Determinarea concentrației critice de coagulare a unui sol liofob și stabilizarea lui cu substanțe macromoleculare	666
Lucrarea 18. Studiarea fenomenului coagulării duble (serii neregulate de coagulare) prin metoda fotoelectrocolorimetrică	671
Capitolul IV.9. SISTEME MICROETEROGENE	673
IV.9.1. Emulsii	673
IV.9.2. Spume	676
Lucrarea 19. Prepararea și inversarea emulsiilor	679
Lucrarea 20. Obținerea emulsiilor concentrate prin metoda agitării mecanice	680
Lucrarea 21. Prepararea spumei și studierea stabilității ei	681
Lucrarea 22. Determinarea presiunii capilare în canalele Plateau-Gibbs ale spumei	682
Capitolul IV.10. COLOIZI DE ASOCIAȚIE	684
Lucrarea 23. Determinarea CCM	690
Lucrarea 24. Studiarea capacității de solubilizare a compusului tensioactiv	693
Lucrarea 25. Determinarea balanței hidrofil-lipofile (BHL)	695
Capitolul IV.11. PROPRIETAȚILE STRUCTURAL-MECANICE ALE SISTEMELOR DISPERSE	696
IV.11.1. Noțiuni de vîscozitate și reologie. Structura și proprietățile reologice ale sistemelor disperse	696
IV.11.2. Metode de determinare a vîscozității	702
Lucrarea 26. Verificarea aplicabilității formulei lui Einstein	706
Lucrarea 27. Studiarea vîscozității unui lichid structurat prin metoda vîscozimetriei capilare	707
BIBLIOGRAFIE	711
Anexa I	712
Anexa II	739
Anexa III	742
Anexa IV	743
Anexa V	745
Anexa VI	748

TERMODINAMICA CHIMICĂ

Capitolul I.1

TERMOCHIMIA

I.1.1. Considerații generale

Majoritatea proceselor fizice și chimice sunt însoțite de degajare sau absorbție de căldură. Determinarea directă a acestor variații ale energiei termice se realizează, în principal, prin metode calorimetrice. Studiul efectelor calorice (termice) ale proceselor chimice, precum și ale proceselor de dizolvare, diluare sau transformare de fază reprezintă obiectul termochimiei. Măsurătorile calorimetrice ale cantității de căldură și ale capacităților calorice pot fi folosite pentru evaluarea entalpiei libere (energiei Gibbs), mărime termochimică fundamentală pentru caracterizarea echilibrului chimic și a sensului de desfășurare a unui proces. De asemenea, prin măsurarea variației de temperatură care apare ca urmare a unei reacții chimice exoterme sau endoterme între un component ce trebuie dozat și un reactiv corespunzător, se poate determina concentrația substanței studiate (metodele termometrică și entalpică).

Multe dintre variațiile de energie care însoțesc procesele fizico-chimice pot fi măsurate direct experimental, prin metode calorimetrice, dar pot fi de asemenea evaluate indirect, utilizând alte tipuri de măsurători. Astfel, căldura de vaporizare poate fi determinată din măsurători ale presiunii de vapori ale substanței date la diferite temperaturi, iar căldura de reacție se poate obține din măsurători ale constantei de echilibru la mai multe temperaturi. Studiul termic al sistemelor permite obținerea unor informații utile privind relațiile dintre structura moleculară și proprietățile termodinamice.

Alături de metodele de determinare experimentală a efectelor calorice, s-au dezvoltat și metodele de calcul al acestora, pe baza cunoașterii valorilor căldurilor de formare sau ale căldurilor de com-

bustie ale participanților la reacție, precum și ale energiilor de legătură corespunzătoare.

1.1.1.1. Efect caloric (termic). Relații de definiție și metode de determinare

Intr-un sistem închis în care are loc o reacție chimică, deși masa sistemului rămâne constantă, variază concentrația componentilor săi. Dacă într-un asemenea sistem are loc o singură reacție chimică, se poate scrie ecuația stoechiometrică sub forma generală:

$$\nu_1 R_1 + \nu_2 R_2 + \dots + \nu_j R_j = \nu_{j+1} P_{j+1} + \nu_{j+2} P_{j+2} + \dots + \nu_c P_c \quad (1.1)$$

în care R_1, R_2, \dots, R_j reprezintă reactanții; $P_{j+1}, P_{j+2}, \dots, P_c$ — produșii de reacție, iar $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_c$ sunt coeficienții stoechiometrici ai participanților la reacție. Ecuația (1.1.) exprimă legea conservării numărului de atomi de un anumit tip, reacția chimică implicând doar regruparea atomilor de la structurile specifice reactanților în structuri specifice produșilor de reacție. Legea proporțiilor definite arată că variațiile numărului de moli al tuturor participanților la reacție se găsesc în același raport ca cel al coeficienților stoechiometrici respectivi. Dacă dn_1, dn_2, \dots, dn_j reprezintă scăderea numărului de moli ai reactanților, iar $dn_{j+1}, dn_{j+2}, \dots, dn_c$ creșterea numărului de moli ai produșilor de reacție, într-un timp infinitezimal dt , atunci se poate scrie că:

$$\frac{dn_1}{\nu_1} = \frac{dn_2}{\nu_2} = \dots = \frac{dn_j}{\nu_j} = \frac{dn_{j+1}}{\nu_{j+1}} = \dots = \frac{dn_c}{\nu_c} = d\xi \quad (1.2)$$

dacă se consideră semnul minus pentru coeficienții stoechiometrici ai reactanților și plus pentru coeficienții stoechiometrici ai produșilor de reacție, mărimea ξ fiind denumită grad de avansare al reacției. Deci, pentru oricare participant i la reacție se poate scrie relația:

$$\frac{dn_i}{\nu_i} = d\xi \quad (1.3 a)$$

sau

$$dn_i = \nu_i \cdot d\xi \quad (1.3 b)$$

care, prin integrare între valorile $t=0$ (când numărul de moli este egal cu n_{0i}) și un timp t (când numărul de moli este n_i), devine:

$$(n_i - n_{0i}) = \nu_i \cdot \xi \quad (1.4)$$

respectiv:

$$\frac{(n_i - n_{0i})}{\nu_i} = \frac{\Delta n_i}{\nu_i} = \xi \quad (1.5)$$

Deci, dacă reacționează (respectiv se formează) un număr de moli Δn_i egal cu coeficientul stoechiometric ν_i , atunci $\xi = 1$, adică gradul de avansare al reacției variază cu o unitate.

Efectul caloric izobar-izoterm al unei reacții chimice reprezintă cantitatea de căldură schimbată între sistem și mediul exterior atunci când reacționează un număr de moli egal cu coeficienții stoechiometrici (adică $\xi=1$), la P și T constante și deci va fi definit prin variația:

$$(dQ/d\xi)_{P,T} \quad (1.6)$$

Cum, conform principiului I al termodinamicii, în condiții izobar-izoterm $dH_{P,T}=dQ_{P,T}$, unde $H=H(P, T, \xi)$, rezultă că efectul caloric (termic), definit de ecuația (1.6) este tocmai variația stoechiometrică a entalpiei la P și T constante, notată cu ΔH_r :

$$\Delta H_r = (\partial H / \partial \xi)_{P,T} = (dQ/d\xi)_{P,T} \quad (1.7)$$

Din ecuația (1.7) se observă că atunci când reacționează un număr de moli diferit de valoarea coeficientului stoechiometric, cantitatea de căldură care însoțește procesul dat este:

$$Q_{P,T} = \xi \cdot \Delta H_r \quad (1.8)$$

Dacă se definește entalpia de formare a unei substanțe i ca fiind variația entalpiei în reacția de formare a unui mol din compusul respectiv din elementele componente, în starea lor cea mai stabilă $\Delta H_{f,i}$, și se alege ca stare de referință starea de element în forma sa cea mai stabilă, atunci pentru o temperatură dată T :

$$\Delta H_{r,T} = \sum \nu_i \cdot \Delta H_{f,T}(i) \quad (1.9)$$

Pentru starea standard (presiunea standard $P^0=1$ atm, starea de component pur și proprietăți ideale pentru gaze și reale pentru lichide și solide), efectul caloric standard de reacție la temperatura T , $\Delta H_{r,T}^0$, va fi:

$$\Delta H_{r,T}^0 = \sum \nu_i \cdot \Delta H_{f,T}^0(i) \quad (1.10)$$

De obicei, entalpiile standard de formare sunt tabelate la 25°C , astfel încât efectul termic va fi:

$$\Delta H_{r,298}^0 = \sum \nu_i \Delta H_{f,298}^0(i) \quad (1.11)$$

De remarcat că efectul caloric standard $\Delta H_{r,T}^0$ este funcție exclusiv de temperatură și diferă de $\Delta H_{r,T}$ datorită efectelor energetice care apar la amestecarea componentilor în cadrul sistemului de reacție, chiar dacă reacția are loc la presiunea de 1 atm.

Dacă în cazul reacțiilor în fază gazoasă diferența dintre cele două mărimi poate fi neglijată, în cazul reacțiilor în fază lichidă, efectul caloric al proceselor de dizolvare este relativ mare, încât nu mai poate fi neglijat. Astfel efectul caloric al unei reacții în soluție va fi dat de ecuația:

$$\Delta H_r = \Delta H_r^0 + \sum \nu_i \cdot \Delta H_{\text{diz}, i} \quad (1.12)$$

unde $\Delta H_{diz,i}$ reprezintă căldura integrală de dizolvare a substanței i pentru o concentrație dată a soluției obținute și trebuie determinată experimental (vezi definirea riguroasă a acestor efecte de dizolvare și diluare în lucrarea de laborator).

Conform legii lui Kirchhoff, efectul caloric variază cu temperatura după reacția:

$$\Delta H_{r,T}^0 = \Delta H_{r,298}^0 + \int_{298}^T \sum \nu_i C_{mPl}^0 \quad (1.13)$$

unde C_{mPl}^0 reprezintă capacitatea calorică molară la presiune constantă a participantului i la reacție.

Un tip special de reacție este reacția de combustie însoțită de o degajare de căldură care se exprimă cantitativ prin căldura de combustie ΔH_c , definită ca fiind cantitatea de căldură corespunzătoare arderii complete a unui mol de substanță în oxigen la o presiune și temperatură date. Căldura de combustie este tabelată pentru multe substanțe, de obicei, la presiunea de 1 atm și temperatura de 298 K, notată cu $\Delta H_{c,298}^0$.

Pentru reacțiile care decurg la volum și temperatură constante se definește efectul caloric izocor-izoterm.

$$\Delta E_r = (\partial E / \partial \xi)_{V,T} = (dQ/d\xi)_{V,T} \quad (1.14)$$

unde E este energia internă. Întrucât $H = E + PV$ și variația volumului amestecului de reacție este datorat, practic, componenților gazoși, admiși ca având comportare ideală, rezultă:

$$\Delta E_r = \Delta H_r - RT (\sum \nu_i)_{gaze} \quad (1.15)$$

astfel încât $\Delta E_r = \Delta H_r$ doar pentru reacții care nu sunt însoțite de variația numărului de moli.

1.1.1.2. Capacitate calorică (termică)

Capacitatea termică medie (denumită încă și capacitate calorică medie) a unui corp sau a unui sistem de masă m , în intervalul de temperatură ΔT , notată cu \bar{C} , reprezintă cantitatea de căldură necesară sistemului (cedată de sistem) pentru a-și mări (micșora) temperatura cu un grad, în intervalul dat de temperatură $T_1 - T_2$:

$$\bar{C} = Q / (T_2 - T_1) = Q / \Delta T \quad (1.16)$$

Când intervalul de temperatură devine foarte mic, tinzând spre zero, limita acestui raport reprezintă capacitatea calorică a corpului dat la temperatura T :

$$C = \lim_{T \rightarrow 0} (Q / \Delta T) = (dQ/dT) \quad (1.17)$$

unde dQ reprezintă o cantitate de căldură foarte mică. Capacitatea

termică a lichidelor și gazelor depinde de temperatură după ecuații de tipul:

$$C = \alpha + \beta \cdot T + \gamma \cdot T^2 \quad (1.18)$$

sau:

$$C = a + b \cdot T + c \cdot T^{-2} \quad (1.19)$$

valorile constantelor α , β , γ , a , b și c fiind tabelate pentru multe substanțe pe intervale de temperatură.

Pentru substanțele solide la temperaturi medii și mari, practic, capacitatea termică nu depinde de temperatură, dar la temperaturi mici, apropiate de 0 K, această dependență este de forma:

$$C = a \cdot T^3 \quad (1.20)$$

a fiind o constantă explicitată de teoria Debye. Capacitatea termică medie se poate defini în funcție de capacitatea termică, dependentă de temperatură, sub forma:

$$\bar{C} = \frac{1}{(T_2 - T_1)} \int_{T_1}^{T_2} C \cdot dT \quad (1.21)$$

Corespunzător unității de masă, se definește capacitatea termică masică c , iar pentru un mol de substanță capacitatea termică molară, C_m :

$$c = C/m \text{ și } C_m = C/n = C/(m/M) \quad (1.22)$$

unde n reprezintă numărul de moli din substanța dată, de masă molară M . Dacă încălzirea se realizează la volum constant, atunci se definește capacitatea termică la volum constant, notată cu C_V , și, respectiv, la presiune constantă se definește capacitatea termică C_P . Cum la $V = \text{const}$, conform principiului I al termodinamicii, $(dQ/dT)_V = (\partial E/\partial T)_V$, iar la $P = \text{const}$ $(dQ/dT)_P = (\partial H/\partial T)_P$, rezultă că:

$$C_{mV} = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V; \quad C_{mP} = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad (1.23)$$

Între C_{mP} și C_{mV} se pot deduce relațiile de legătură:

$$(C_{mP} - C_{mV}) = \left[V - \left(\frac{dH}{dP} \right)_T \right] \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (1.24)$$

și

$$(C_{mP} - C_{mV}) = \left[P + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (1.25)$$

Pentru un gaz perfect, deoarece energia internă este independentă de volum, $(\partial E/\partial T)_T = 0$ și de asemenea $(\partial H/\partial P)_T = 0$, din ecuațiile (1.24) și (1.25) rezultă:

$$(C_{mP} - C_{mV}) = R \quad (1.26)$$

unde R este constanta generală a gazelor. Valorile capacităților termice se pot determina experimental din măsurători calorimetrice sau, pentru gaze ideale și solide cristaline, se pot calcula pe baza

cunoașterii formei funcției de partiție. Pentru un sistem cu comportare ideală capacitatea termică va fi dată de relația de aditivitate:

$$C_P = \sum n_i \cdot C_{mPi} \quad (I.27)$$

unde n_i reprezintă numărul de moli din componentul i , iar C_{mPi} — capacitatea termică molară a componentului i din sistem. Dacă amestecul are comportare neideală, atunci:

$$C_P = \sum n_i \bar{C}_{mPi} \quad (I.28)$$

unde mărimea \bar{C}_{mPi} reprezintă contribuția unui mol de substanță i la capacitatea termică totală a amestecului și este denumită capacitatea termică molară parțială. Această mărime se poate defini astfel:

$$C_{mPi} = (\partial C_P / \partial n_i)_{P, T, n_{j=1}} \quad (I.29)$$

1.1.1.3. Elemente de calorimetrie. Principii. Tipuri de calorimetre

Determinarea experimentală a efectelor termice (calorice) se realizează, în principal, prin măsurători calorimetrice, dar se pot utiliza și măsurători necalorimetrice. Experimentele calorimetrice au ca scop măsurarea variațiilor de energie internă sau de entalpie care însoțesc trecerea sistemului de la o stare la alta, cum ar fi: încălzirea sistemului (în absența transformărilor de fază sau a reacțiilor chimice), tranziția de fază a sistemului (topire, vaporizare etc.), desfășurarea unor reacții chimice într-un sistem sau existența unor procese fizico-chimice (adsorbție, absorbție) etc. Se pot determina deci calorimetric căldura de amestecare, căldura de vaporizare, căldura de adsorbție, căldura de reacție etc., iar cunoașterea cât mai precisă a efectelor termice stă la baza optimizării proiectării unor procese industriale, precum și a obținerii unor informații privind structura moleculară. Ca urmare, tehnica calorimetrică s-a dezvoltat continuu, pentru a se putea aplica adecvat măsurării efectelor termice ale diferitelor tipuri de procese, în prezent fiind modernizată prin utilizarea unor tehnici noi de automatizare și calcul electronic.

În literatura de specialitate sunt prezentate o serie mare de calorimetre, iar clasificarea lor se poate face după diverse criterii, dintre care cel mai important este cel al conductibilității termice a pereților sau a schimbului de căldură între calorimetru și mediul exterior. Din acest punct de vedere se deosebesc calorimetre neizotermice și calorimetre izoterme.

1. Calorimetrul neizoterm. În calorimetrul neizoterm cantitățile de căldură sunt estimate prin variațiile de temperatură pe care le determină. Valoarea ΔT este corectă dacă nu există schimb de căldură între calorimetru și mediul exterior; acest schimb se poate

reduce la minimum prin utilizarea unei mantale izoterme sau a metodei adiabatice.

Calorimetrul cu manta izotermă (termostatată) este complet înconjurat de o manta aflată la o temperatură uniformizată. Este convenabil ca menținerea constantă a temperaturii mantalei să se facă automat. În manta se introduce un lichid care să aibă o conductibilitate mică, iar mantaua, la rândul său, se izolează termic de mediul exterior. În general, calorimetrele cu manta izotermă sunt indicate pentru studiul proceselor însoțite de variații rapide ale temperaturii. Prin vidarea spațiului dintre calorimetru și manta se reduce contribuția schimbului de căldură dintre calorimetru și manta. Contribuția transmiterii de căldură poate fi redusă prin utilizarea unui vas de sticlă cu manta vidată, cu pereții argințați (vas Dewar).

Calorimetrul bazat pe metoda adiabetică constă dintr-un dispozitiv care permite eliminarea schimbului de căldură dintre calorimetru și manta, prin menținerea unui gradient termic nul, la toate momentele experimentului. În acest caz temperatura din manta se ajustează în fiecare moment la valoarea temperaturii din celula calorimetrică în care are loc procesul. Acest tip de calorimetru se realizează mai greu decât cel cu manta izotermă.

2. Calorimetrul izoterm. Acest tip de calorimetru se caracterizează printr-o conductibilitate termică mare a pereților incintei în care are loc procesul studiat. Cantitatea de căldură absorbită sau degajată, ca urmare a procesului energetic studiat, este măsurată prin cantitatea de substanță calorimetrică (existentă în imediata vecinătate a incintei) care suferă o transformare de fază (solidificare sau topire) sau, în cazul proceselor endoterme, și prin cantitatea de căldură ce trebuie furnizată din exterior sistemului (de exemplu pe cale electrică, pentru a-l menține la temperatură constantă). O variantă a acestui tip de calorimetru este calorimetrul utilizat de Junkers la determinarea căldurii de combustie a gazelor, fiind considerat ca un calorimetru cu flux de căldură sau un calorimetru continuu de conductibilitate. Incinta de reacție este înconjurată de un sistem de tuburi coaxiale, prin care circulă un curent de apă care preia fluxul de căldură. Căldura absorbită sau generată în reacție poate fi astfel măsurată cunoscând debitul de curgere al apei și temperatura sa la intrarea și ieșirea din sistemul de tuburi. Prin alegerea unui debit corespunzător al apei se asigură condițiile izoterme în vasul de reacție.

3. Calorimetre de precizie mare. Microcalorimetre. În cazul necesității unei precizii mari, impusă mai ales la măsurarea unor efecte termice mici, se utilizează calorimetre speciale, construite pe baza unor sisteme diferențiale de măsură sau cu un sistem de compensare. Exemple de acest gen sunt sistemele de calorimetre duble și microcalorimetrele. Sistemele de calorimetre duble (gemene) constau din două vase calorimetrice identice introduse în aceeași manta sau în mantale de izolare separate. Sistemele de calorimetre duble pot fi construite pentru funcționare în regim adiabetic sau izoterm.

Unul dintre vase se folosește ca sistem de referință, iar al doilea conține sistemul de studiat. Este recomandat ca în vasul de referință să se utilizeze un sistem asemănător cu sistemul de studiat (de exemplu solventul pur). Cele două calorimetre pot fi menținute în decursul determinării la o aceeași temperatură, prin încălzire electrică controlată în vasul de reacție sau în vasul de referință, în funcție de efectul termic al procesului studiat. Dat fiind că schimbul de căldură între cele două calorimetre este nul, iar schimbul de căldură cu mantaua este identic, energia electrică consumată pentru compensare este egală cu variația de energie în transformarea studiată. Sistemul de calorimetre duble permite măsurarea foarte exactă a diferenței de temperatură care apare între cele două vase calorimetrice după desfășurarea procesului energetic studiat.

Microcalorimetrele permit măsurarea unor variații mici de temperatură sau a unor cantități mici de căldură, fiind construite pe baza modelului diferențial, cu utilizarea unor asocieri de termocupluri sau termistoare cu sensibilitate mare. Complexitatea construirii unor astfel de sisteme de precizie este legată de necesitatea eliminării unor efecte termice provocate de evaporări, condensări, frecări datorită agitării, schimbului de căldură cu mediul exterior, precum și a utilizării unor instrumente foarte sensibile de măsurare a variațiilor de temperatură.

4. Descrierea unor calorimetre uzuale. a) Calorimetru izoterm clasic. Calorimetrul izoterm clasic este calorimetrul cu gheață realizat de Bünsen și prezentat schematic în figura I.1. Procesul are loc în vasul A, iar în mantaua B se află un amestec de gheață și

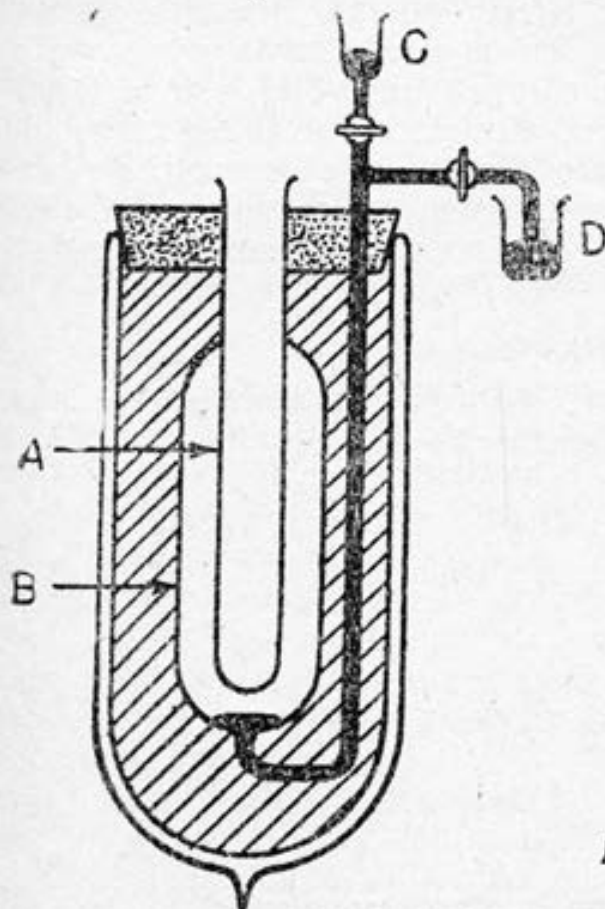


Fig. I.1. Calorimetrul cu gheață

apă. Partea inferioară a tubului *B* este conectată, prin intermediul unui tub de sticlă îngust, cu un rezervor de mercur *C*, și, printr-un tub capilar, cu un vas mobil *D* cu mercur care poate fi cântărit. Tubul *B* este introdus într-un amestec de gheață și apă aflat într-un vas Dewar. Dacă în vasul *A* are loc o reacție exotermă, căldura degajată în reacție este preluată de amestecul de apă și gheață din mantaua *B*, provocând topirea unei cantități determinate de gheață. Ca urmare, volumul amestecului apă—gheață din tubul *B* scade, fenomen controlat prin descreșterea masei de mercur din vasul *V*. Temperatura se menține constantă la 0°C în cursul reacției. În cazul unei reacții endoterme în vasul *A*, căldura absorbită de la amestecul de gheață și apă aflat în tubul *B* va conduce la înghețarea unei cantități de apă și deci la dilatarea amestecului și ridicarea mercurului în capilară, adică la creșterea masei de mercur în vasul *D*.

Schimbul de căldură cu exteriorul este practic neglijabil, prin păstrarea unor caracteristici izoterme ale sistemului, astfel încât aparatul poate fi utilizat la determinarea efectelor termice foarte mici.

Dezavantajul de a putea fi folosit numai la 0°C este depășit prin utilizarea altor substanțe în locul apei, cum ar fi: difenilmetan (p. t. = $24,7^{\circ}\text{C}$), difenileter (p. t. = $26,9^{\circ}\text{C}$), acid acetic (p. t. = $16,7^{\circ}\text{C}$), naftalină (p. t. = 80°C) etc.

b) Calorimetru izoterm cu compensare electrică. Dacă în procesul studiat se absoarbe căldură, efectul de scădere al temperaturii poate fi compensat prin încălzire electrică controlată a sistemului, până când acesta revine la temperatura inițială. Avantajul utilizării acestui tip de calorimetru pentru procesele endoterme constă în faptul că determinarea efectului termic nu mai necesită cunoașterea capacității calorice a calorimetrului și nici măsurarea variației de temperatură. Cantitatea de căldură absorbită este determinată prin efectul Joule al curentului electric ce străbate rezistența imersată în sistemul de reacție. Metoda nu implică corecții de temperatură, fiind eliminate erorile ce intervin în metoda adiabatică obișnuită. Schema unui astfel de calorimetru izoterm este redată în figura I.2.

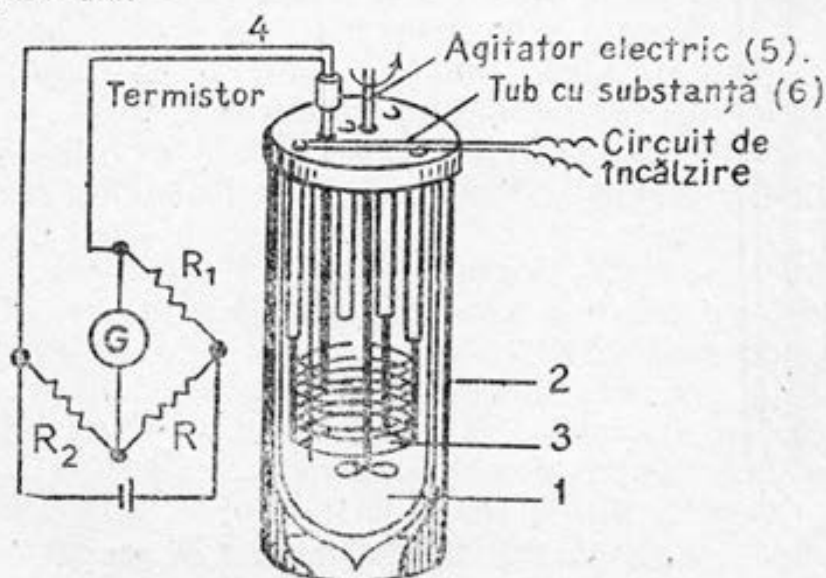


Fig. I.2. Calorimetrul izoterm cu compensare electrică

Procesul studiat se desfășoară într-un vas Dewar 1, izolat de mediul exterior printr-un material izolant 2, astfel încât schimbul de căldură cu exteriorul este neglijabil. Agitatorul electric 5 permite uniformizarea rapidă a temperaturii și amestecarea reactanților. Viteza de agitare trebuie aleasă totuși astfel încât agitatea să provoace un efect minim prin frecare. În vasul calorimetric sunt introduse rezistența de încălzire 3, termistorul 4 și tubul cu reactant 6. Termistorul, utilizat doar ca senzor de temperatură, este conectat ca a patra rezistență din brațele unei punți Wheatstone care conține rezistențele cu valoare fixă R_1 și R_2 și rezistența variabilă R . Datorită procesului endoterm, temperatura în vasul 1 scade, ca urmare, rezistența termistorului 4 se modifică și se produce dezechilibrarea punții Wheatstone. În vasul Dewar se pune o cantitate corespunzătoare de reactant (în cazul dizolvării, solvent) și se assemblează calorimetrul, după care se pune în funcțiune agitatorul. Se ajustează valoarea rezistenței R astfel încât să se realizeze echilibrul punții, moment în care galvanometrul G arată zero, sau o diviziune apropiată de zero, și se notează exact acest punct de referință pentru determinările ulterioare. Al doilea reactant (sau substanța solidă în cazul dizolvării) se introduce în fiola 6, iar procesul endoterm care are loc conduce la scăderea temperaturii; ca urmare, are loc variația rezistenței termistorului și dezechilibrarea punții, semnalată prin deviația acului galvanometrului de la poziția zero. Prin aplicarea unui curent electric controlat, prin rezistența de încălzire 3, se va contrabalansa absorbția de căldură care a dus la scăderea temperaturii. Încălzirea electrică va fi condusă până în momentul în care diviziunea galvanometrului va indica poziția de echilibru a punții, ceea ce arată că temperatura sistemului a revenit la valoarea sa inițială. Se notează timpul total de încălzire τ . Citind tensiunea U (în volți) și intensitatea I (în amperi), indicate de aparatele de măsură existente în circuitul de încălzire și cunoscând timpul de încălzire τ (în secunde), se poate calcula cantitatea de căldură disipată de rezistența de încălzire (în Joule) și anume:

$$Q = UI\tau = P\tau$$

unde P este puterea măsurată direct la un wattmetru, care ar putea fi legat în circuitul de încălzire în locul voltmetrului și ampermetrului.

Dacă efectul caloric al agitării este neglijabil, atunci cantitatea de căldură disipată este egală tocmai cu cantitatea de căldură absorbită în procesul dat. De menționat că, în locul termistorului, se poate utiliza un termometru Beckmann, încălzirea programată a sistemului realizându-se până în momentul când mercurul în capilară revine la nivelul existent înainte de desfășurarea procesului endoterm.

c) Calorimetrul neizoterm. În acest caz procesul studiat are loc într-un vas bine izolat de mediul înconjurător, astfel încât valoarea creșterii (sau scăderii) de temperatură care apare în sistem, datorită căldurii degajate (sau absorbite) în procesul dat, să poată con-

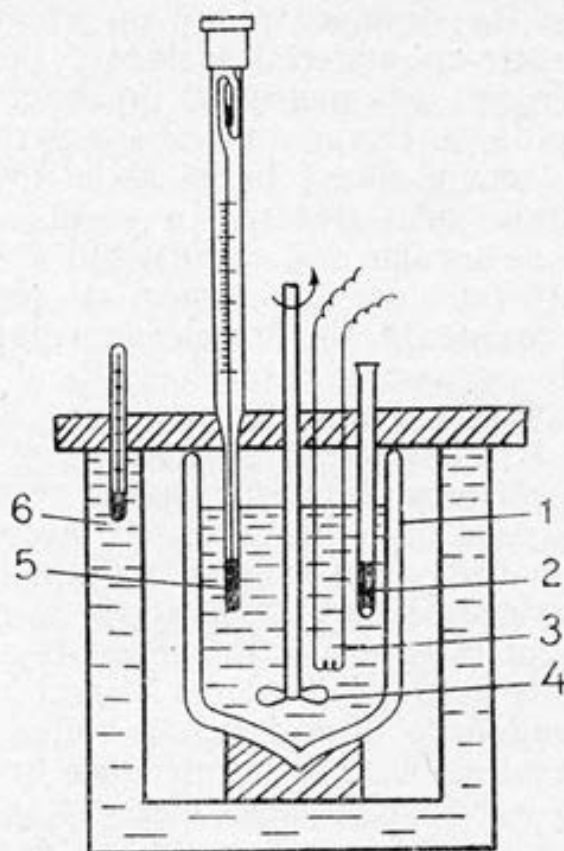


Fig. 1.3. Schema unui calorimetru neizoterm cu manta termostată

duce la calculul acestor efecte termice, după determinarea prealabilă a capacității calorice a sistemului. Deoarece efectul termic depinde de temperatură, experiența se conduce astfel încât această variație de temperatură să nu fie mai mare de câteva grade, ceea ce se poate realiza prin mărirea capacității calorice a sistemului calorimetric.

În figura 1.3. este prezentat schematic un calorimetru neizoterm cu manta termostată. Acesta constă dintr-un vas calorimetric 1, introdus într-un vas-manta 6, în care se găsește un lichid (în particular apă) la temperatură constantă.

Vasul calorimetric poate fi un pahar obișnuit de sticlă sau de material plastic, dar, de obicei, se utilizează un vas special cu pereți dubli argințați (vas Dewar). În vasul Dewar se pune unul dintre reactanți (sau solvent în cazul dizolvării), iar al doilea reactant (sau substanță dizolvată) se introduce în fiola 2, care poate avea diverse forme, în funcție de tipul de proces studiat. Prin capacul vasului în lichidul calorimetric se introduc rezistența de încălzire 3, agitatorul 4, și termometrul 5, pentru măsurarea valorii ΔT . De menționat că, pentru determinarea cu precizie a variației de temperatură, se folosesc termometrele Beckmann, dar și termistoare sensibile în domeniul dat de temperatură. Rezistența de încălzire 3 servește pentru etalonarea electrică a calorimetrului (aflarea valorii capacității calorice a sistemului pe cale electrică). Dacă se utilizează altă metodă pentru determinarea capacității calorice (de exemplu realizarea unei reacții cu efect caloric cunoscut), atunci

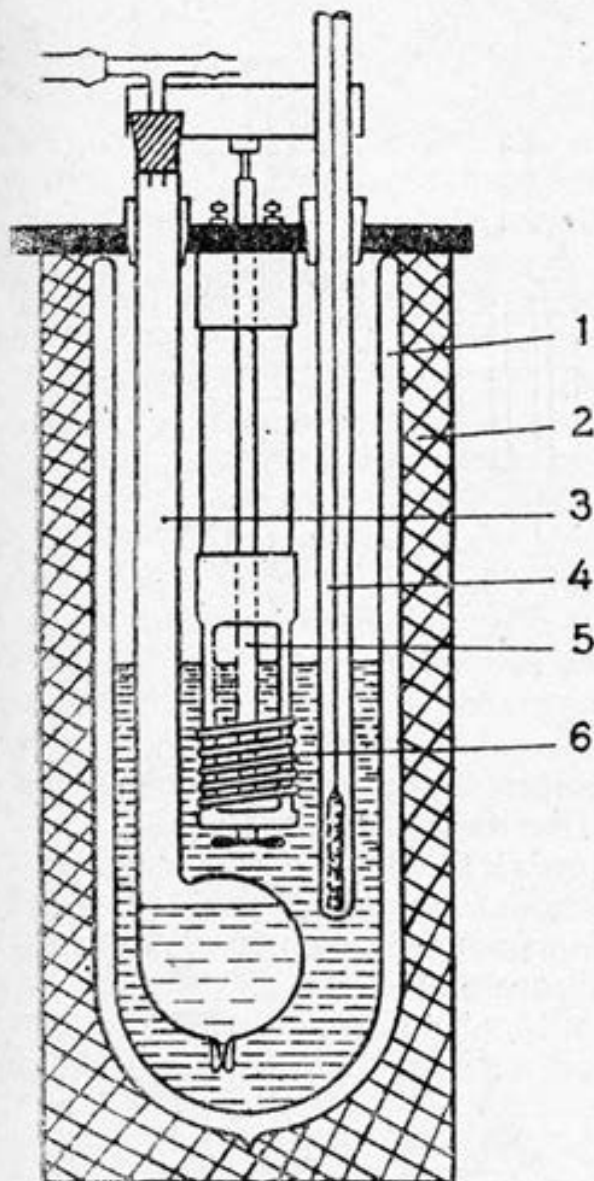


Fig. 1.4. Calorimetru adiabetic

sistemul calorimetric nu mai este prevăzut cu încălzire electrică.

În mod obișnuit, în laboratoarele de chimie fizică, se utilizează însă un calorimetru neizoterm, în care izolarea termică a vasului de reacție de mediul înconjurător se face prin materiale izolante, cum ar fi vata de sticlă, polistirenul expandat etc. În acest fel schimbul de căldură al amestecului de reacție cu mediul înconjurător este redus la minimum, calorimetrul fiind cunoscut sub numele de calorimetru adiabetic. Schema de principiu a acestui tip de calorimetru este prezentată în figura 1.4. Calorimetrul adiabetic este compus din vasul Dewar 1, introdus într-o manta de protecție, 2, umplută cu material izolant. În lichidul din vasul Dewar, care constituie unul dintre participanții la procesul energetic studiat, se introduc fiola cu al doilea participant la reacție 3, termometrul Beckmann sau termistorul 4, agitatorul 5 și rezistența de încălzire 6 (în cazul când se face etalonarea electrică a sistemului calorimetric).

Fiola 3 care conține substanța ce trebuie adăugată peste lichidul din vasul Dewar, la momentul declanșării procesului, poate să fie sub diverse forme, în funcție de sistemul studiat. În figura 1.5.

se prezintă câteva forme posibile ale acestui tub, utilizate uzual.

Fiolele de tip *a* și *b*, utilizate, de obicei, pentru solide, permit curgerea solidului 2 prin spargerea fundului fiolei cu ajutorul sârmei 1. În cazul *a* fundul tubului este format dintr-un strat subțire de parafină 3, iar în cazul *b* este un strat foarte subțiat de sticlă. Pentru lichide se folosesc, de obicei, fiole de tipul *c* și *d* din care lichidul va fi trimis peste partenerul de reacție (din vasul Dewar) prin crearea unei suprapresiuni. De menționat că unul dintre reactanții lichizi se poate păstra, până la momentul amestecării, într-o fiolă aflată în exteriorul calorimetrului, comunicând cu calorimetrul prin tubul 1 care pătrunde prin capacul calorimetrului (fiola de tip *e*). Fiola este termostată la o temperatură dată, foarte apropiată de cea a lichidului din vasul Dewar; lichidul din fiolă va fi adăugat peste cel din vasul de reacție prin deschiderea robinetului 2.

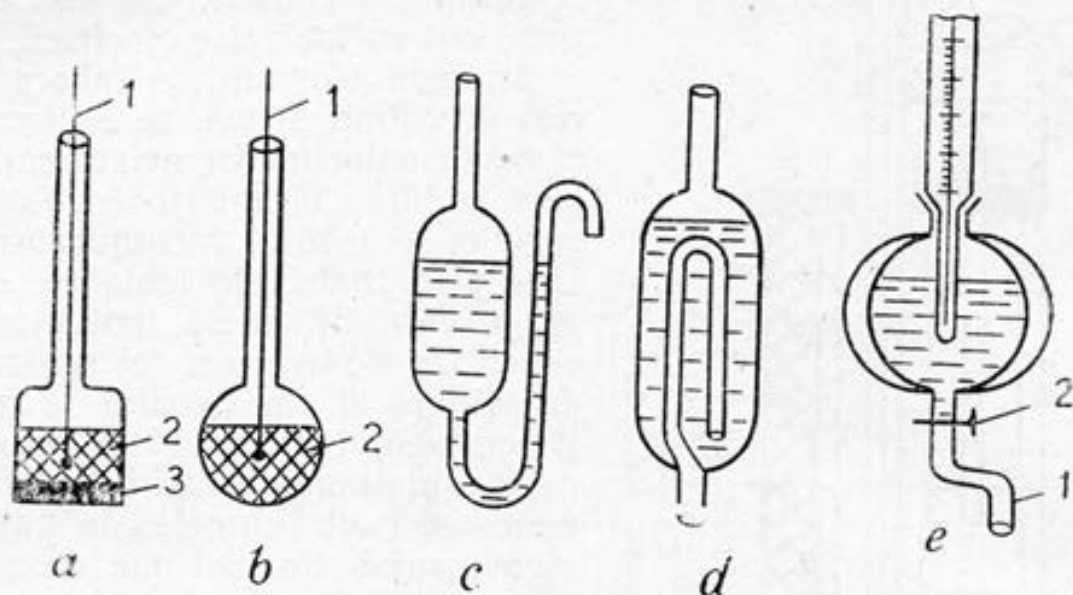


Fig. 1.5. Firole pentru reactant

d) **Bomba calorimetrică.** Un tip special de calorimetru neizoterm este cel utilizat la determinarea căldurii de combustie a substanțelor lichide și solide — calorimetrul Berthelot-Mahler-Parr — denumit în mod obișnuit «bombă calorimetrică». Proba este combustionată la volum constant într-un recipient cu pereți groși din oțel inoxidabil care constituie bomba calorimetrică propriu-zisă, în atmosferă de oxigen, la 20—30 atm (figura 1.6).

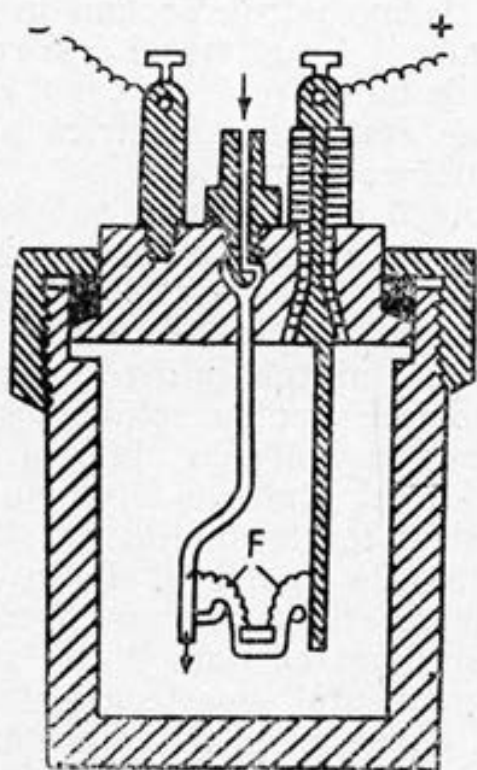
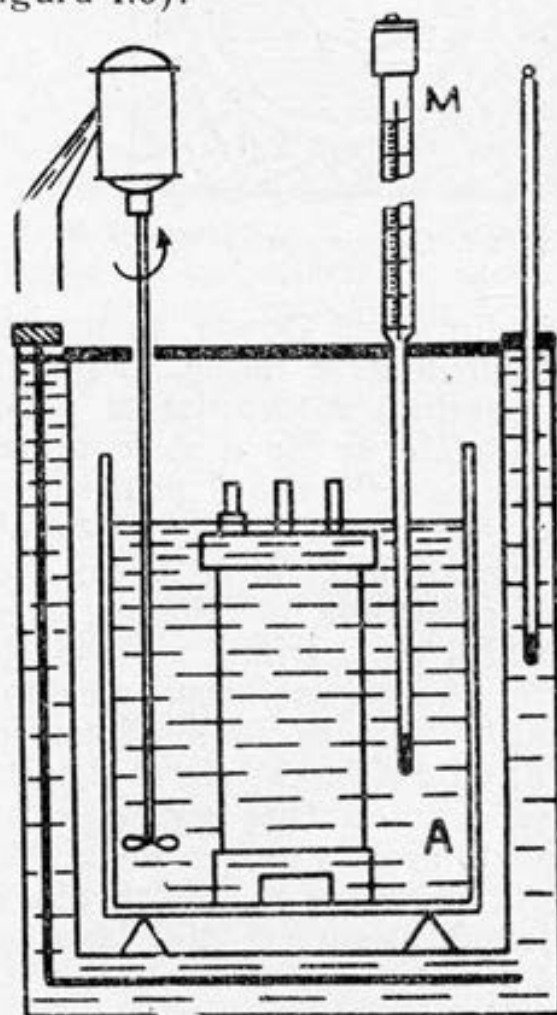


Fig. 1.6. Bomba calorimetrică

Fig. 1.7. Calorimetrul Berthelot-Mahler-Parr



În interior se află suspendat un creuzet mic din cuarț sau metal inoxidabil, în care se introduce substanța de studiat și anume solidele sub formă pastilată, iar lichidele volatile într-o fiolă cu pereți subțiri care se sparg ușor. După închiderea bombei, cu măsurile de precauție corespunzătoare unui recipient sub presiune, aceasta se umple cu oxigen, dezlocuind aerul prin umpleri și goliri succesive cu ajutorul unui ventil. Apoi se introduce în vasul calorimetric *A* (figura 1.7) ce conține o cantitate de apă distilată, măsurată exact și aleasă astfel încât să acopere complet bomba calorimetrică. După atingerea echilibrului termic al sistemului calorimetric, sesizat prin indicarea unei înălțimi constante a mercurului la termometrul Beckmann *M*, se produce aprinderea substanței prin încălzirea electrică a unui conductor subțire de fier *F* (figura 1.6). Arderea rapidă a substanței este însoțită de o degajare de căldură care este transmisă, practic, instantaneu apei din vasul calorimetric, înregistrându-se o creștere de temperatură ΔT la termometrul Beckmann. Cunoscând capacitatea calorică a sistemului *C*, printr-o determinare anterioară, pe o substanță cu căldură de combustie cunoscută, se poate calcula căldura de combustie a substanței la volum constant, din care se poate calcula apoi căldura de combustie izobară.

Variante moderne ale bombei calorimetrice sunt caracterizate prin automatizarea sistemului de control al temperaturii în manta-ua cu apă, pentru realizarea unei adiabaticități riguroase a sistemului (calorimetrul cu manta adiabatică tip OQ—203, livrat de firma LABOR-MIM—Ungaria), utilizarea termistoarelor pentru măsurarea variațiilor de temperatură și a unor programe de calcul pentru determinarea căldurii de combustie (calorimetrul automat tip KL-10, PRECYZIA — Polonia).

1.1.1.4. Calcule calorimetrice

Determinarea cantității de căldură degajată sau absorbită într-un proces dat prin măsurători calorimetrice se bazează pe relația:

$$Q = \int_{T_i}^{T_f} C \cdot dT = \int_{T_i}^{T_f} \sum m_i \cdot c_i \cdot dT \quad (1.30)$$

unde: *C* — capacitatea calorică (termică) totală a ansamblului calorimetric (vas, agitator, încălzitor și sistemul de studiat); *T_i* și *T_f* — temperaturile inițială și, respectiv, finală ale sistemului.

Capacitatea calorică totală este o sumă a capacităților calorice ale tuturor componentelor prezenți, adică:

$$C = \sum m_i \cdot c_i,$$

unde: *m_i* — masa unui component *i*; *c_i* — căldura sa specifică. Dacă se separă părțile constructive ale calorimetrului (vas, agitator, ter-

mometru, încălzitor) de partea ce se referă la sistemul de studiat, atunci se poate scrie:

$$C = C_{\text{sistem}} + C_{\text{calorimetru}} = C_{\text{sistem}} + K \quad (\text{I.31})$$

unde $C_{\text{calorimetru}} = K$ — capacitatea calorică a tuturor părților constructive ale calorimetrului (constanta calorimetrului); C_{sistem} — capacitatea calorică a sistemului de studiat. Ca urmare, ecuația (I.30) devine:

$$Q = \int_{T_i}^{T_f} (C_{\text{sistem}} + K) dT \quad (\text{I.32})$$

și admițând că K nu depinde de temperatură, se poate scrie:

$$Q = \int_{T_i}^{T_f} C_{\text{sistem}} \cdot dT + K (T_f - T_i) \quad (\text{I.33})$$

Capacitatea calorică a sistemului de studiat C_{sistem} la presiune constantă va depinde de temperatura și de gradul de avansare a reacției, astfel încât evaluarea riguroasă a mărimii Q din (I.33), prin calorimetrie, este dificilă. Pentru domenii mici de temperatură se poate admite însă că C_{sistem} are o valoare constantă, prin urmare ecuația (I.33) se scrie simplu:

$$Q = (C_{\text{sistem}} + K) \cdot \Delta T = C \cdot \Delta T \quad (\text{I.34})$$

unde C reprezintă valoarea medie a capacității calorice pe domeniul dat de temperatură. La presiune constantă se poate scrie deci:

$$Q_P = \Delta H = C_P \cdot \Delta T = (C_{P,\text{sistem}} + K) \cdot \Delta T \quad (\text{I.35})$$

Conform ecuației (I.35), rezultă că, pentru determinarea cantității de căldură care se absoarbe sau se degajă într-un proces ce are loc la $P = \text{const}$, este necesară cunoașterea valorii capacității calorice și a variației de temperatură care însoțește acest proces.

Relația (I.35) sugerează posibilitatea de calcul al capacității calorice C_P și anume prin realizarea unui proces energetic al cărui efect termic este cunoscut în instalația calorimetrică dată. Astfel, furnizând ansamblului calorimetric o cantitate de căldură cunoscută Q_{etalon} , și măsurând experimental creșterea de temperatură produsă de aceasta ΔT_{etalon} , se poate calcula C_P , adică:

$$C_P = Q_{\text{etalon}} / \Delta T_{\text{etalon}} \quad (\text{I.36})$$

Această etalonare se poate face utilizând o substanță a cărei căldură de dizolvare sau de combustie este cunoscută, o reacție cu efect caloric cunoscut sau o încălzire electrică controlată. Valoarea constantei calorimetrului K se poate obține și pe baza ecuației sale de definiție:

$$K = \Sigma (m_i \cdot c_i)_{\text{calorimetru}},$$

unde m_i sunt masele părților componente ale calorimetrului, iar c_i căldurile specifice ale materialelor corespunzătoare. Această metodă de determinare, denumită și metodă de «cântărire», conduce însă la valori mai puțin exacte pentru capacitatea calorică a calorimetrului.

Pentru calcularea efectului termic al unui proces este deci necesar să se cunoască capacitatea calorică, dar și variația de temperatură ΔT , care este măsurătoarea de bază în calorimetrie. Dacă s-ar putea realiza un asemenea echilibru termic al sistemului încât temperatura în perioada inițială (înainte de realizarea procesului energetic dat) să rămână constantă și temperatura în perioada finală să se stabilească, de asemenea, la o valoare care să se mențină constantă, în acest caz idealizat, variația de temperatură ΔT ar fi tocmai diferența dintre cele două valori. În cazurile reale însă, datorită schimbului de energie între sistem și mediul exterior, precum și a proceselor de evaporare a lichidului sau a efectului termic produs de agitare a lichidului, variația de temperatură va conține și contribuția acestor procese secundare. Se impune deci eliminarea efectelor termice ale proceselor secundare care însoțesc nedorit procesul studiat și calcularea valorii corecte a variației de temperatură.

Pentru obținerea unei valori corecte ΔT , datorată exclusiv procesului analizat, se utilizează metoda grafică sau numerică de interpretare a rezultatelor experimentale. După asamblarea sistemului calorimetric și pornirea agitatorului, se așteaptă câteva minute, după care se începe citirea cu precizie a temperaturii (sau a unei mărimi proporționale cu aceasta), la intervale de un minut, sau chiar de 30 secunde. Dacă viteza de variație a temperaturii cu timpul se menține constantă (cca $5 \cdot 10^{-3}$ grd/min), atunci se consideră încheiată perioada inițială (de aproximativ 7 minute) și se declanșează procesul energetic (dizolvare, amestecare, încălzire electrică, reacție chimică), trecându-se astfel la perioada principală care este caracterizată de o creștere (sau scădere) esențială a temperaturii. După un interval de timp, dependent de tipul de proces, se atinge o valoare maximă (sau minimă) a temperaturii, marcând astfel sfârșitul perioadei principale. Citind în continuare valorile temperaturii, se constată o viteză de variație a sa mult mai mică, ceea ce caracterizează perioada finală a determinării.

Se reprezintă grafic temperatura în funcție de timp pentru procesul studiat, din care se poate obține valoarea ΔT corectată, procedând la o interpolare grafică adecvată. Astfel, în cazul unei reacții rapide, care are loc cu degajare de căldură (de exemplu reacția de neutralizare acid tare—bază tare), forma dependenței temperatură—timp (τ) este similară cu cea prezentată în figura I.8, unde se ilustrează și metoda de interpolare grafică. Dependența $T-\tau$ în perioadele inițială și finală este, practic, liniară astfel că se extrapolează dreptele respective până ce intersectează verticala dusă de la timpul corespunzător jumătății intervalului de timp ce caracterizează perioada principală. Se obține valoarea corectă pentru ΔT ca fiind egală cu:

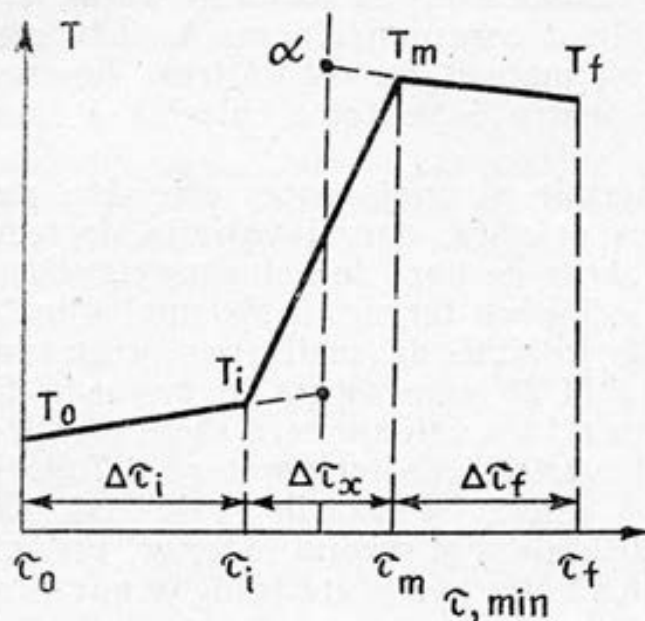


Fig. 1.8. Diagrama $T-\tau$ pentru o reacție exotermă rapidă

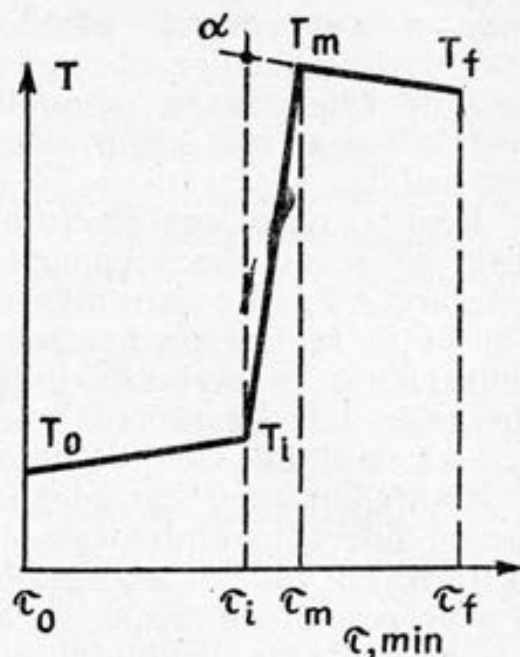


Fig. 1.9. Diagrama $T-\tau$ pentru o reacție exotermă foarte rapidă

$$\Delta T = T_{\alpha} - T_{\beta} \quad (I.37)$$

Această operație de interpretare grafică poate fi exprimată prin următoarea ecuație de calcul:

$$\Delta T = (T_m - T_i) + \delta T \quad (I.38)$$

unde: T_m — valoarea maximă a temperaturii; T_i — temperatura la sfârșitul perioadei inițiale; δT — corecția de temperatură datorată schimbului de căldură cu mediul exterior. Aceasta este dată de relația:

$$\delta T = -\frac{\Delta \tau_x}{2} \left[\frac{(T_i - T_0)}{\Delta \tau_i} + \frac{(T_f - T_m)}{\Delta \tau_f} \right] \quad (I.39)$$

unde: $\Delta \tau_i$, $\Delta \tau_x$ și $\Delta \tau_f$ — duratele perioadelor inițială, principală și, respectiv, finală; $(T_i - T_0)/\Delta \tau_i$ — viteza de variație a temperaturii în perioada inițială; $(T_f - T_m)/\Delta \tau_f$ — viteza de variație a temperaturii în perioada finală. Dacă procesul este foarte rapid, atunci variația de temperatură poate fi obținută printr-o interpolare grafică ca cea prezentată în figura 1.9, obținând variația de temperatură $\Delta T = (T_{\alpha} - T_i)$; calculul numeric corespunzător este:

$$\Delta T = (T_m - T_i) - \Delta \tau_x (T_f - T_m) / \Delta \tau_f \quad (I.40)$$

În literatura de specialitate se întâlnesc diverse moduri de calcul al valorii corecte ΔT , în funcție de tipul de calorimetru utilizat și de rapiditatea cu care se desfășoară procesul studiat.

1.1.2. Lucrări de laborator

A. Obținerea efectelor termice ale proceselor fizice și chimice din măsurători calorimetrice

A.1. CAPACITĂȚI CALORICE ȘI CĂLDURI DE AMESTECARE

Lucrarea 1

Determinarea capacității calorice (termice)

Calcularea cantității de căldură care însoțește un proces dat, conform ecuației (1.35), impune cunoașterea capacității calorice a ansamblului calorimetric C_p , adică cunoașterea capacității calorice a calorimetrului utilizat K și a capacității calorice a sistemului de studiat aflat în calorimetru $C_{p,\text{sistem}}$. Sistemul de studiat poate fi o substanță pură sau un amestec.

1. Determinarea constantei calorimetrului K . Etalonarea aparatului. Determinarea valorii K se poate face prin etalonarea aparatului pe cale electrică sau prin utilizarea unui proces termic cunoscut.

Metoda electrică. Această metodă presupune existența unei rezistențe de încălzire R , introduse în lichidul din vasul calorimetric, prin care se trece un curent electric cunoscut. În vasul calorimetric se introduce o cantitate cunoscută de apă a cărei masă este m_a , se pune în funcțiune agitatorul și se așteaptă realizarea unei uniformizări a temperaturii pieselor componente și a apei din calorimetru; după aceasta se încep citirile valorilor temperaturii din minut în minut, timp de cca șapte minute, corespunzător perioadei inițiale. Se închide circuitul electric de încălzire lăsând să treacă prin rezistența R un curent de intensitate I (A), la o tensiune V (V), timp de t (s), după care încep citirile de temperatură corespunzătoare perioadei principale. Alegerea timpului de încălzire se face astfel încât să se realizeze o creștere de temperatură de cca 0,30 grd. După realizarea acestei creșteri a temperaturii, se deschide circuitul electric și se citește în continuare valoarea temperaturii, din minut în minut. Se observă că, după atingerea unei valori maxime, temperatura se stabilizează, astfel încât viteza sa de variație devine constantă ($\cong 10^{-3}$ grd/min). Acest gen de variație corespunde perioadei finale. Variația de temperatură datorată încălzirii electrice ΔT^{et} se va obține din prelucrarea datelor temperatură — timp, printr-o metodă grafică sau numerică (vezi paragraful 1.1.1.4.).

Din valorile U , I , t se calculează, conform legii Joule, cantitatea de căldură furnizată de rezistența de încălzire R :

$$Q = I^2 \cdot R \cdot t = U \cdot I \cdot t = P \cdot t \quad (J)$$

unde: R — rezistența, P — puterea. Capacitatea calorică a ansamblului calorimetric format din calorimetru și anexele sale (vas, termometru, rezistență de încălzire, agitator), precum și apa introdusă în vas, vor fi calculate astfel:

$$C_P = Q^{et} / \Delta T^{et} = U \cdot I \cdot t / \Delta T^{et} \quad (I.40)$$

Pe de altă parte:

$$C_P = (C_{P,a} + K) = m_a \cdot c_{P,a} + K \quad (I.41)$$

unde: m_a — masa apei din calorimetru; c_a — căldura sa specifică. Ecuația (I.41) permite deci calculul constantei calorimetrului K .

$$K = (C_P - m_a \cdot c_{P,a}) = (U \cdot I \cdot t / \Delta T^{et}) - m_a \cdot c_{P,a} \quad (I.42)$$

Cunoscând că $c_{P,a} = 4,184 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1}$ și masa apei m_a , kg, se poate calcula K , $\text{J} \cdot \text{grad}^{-1}$. Se fac 5—6 determinări și se face o medie a valorilor obținute.

Metoda bazată pe cunoașterea căldurii de dizolvare a unei sări. În această metodă se poate folosi un calorimetru care nu este prevăzut cu rezistență de încălzire. În acest caz se procedează ca mai sus numai că, în locul operației de încălzire electrică, se procedează la dizolvarea unei sări a cărei căldură de dizolvare Q^{et} este cunoscută (de obicei KCl), măsurând experimental variația de temperatură ΔT^{et} la dizolvarea sa în apă. Astfel:

$$Q^{et} = (m_{\text{soluție}} c_{\text{soluție}} + K) \cdot \Delta T^{et} \quad (I.43)$$

unde: $m_{\text{soluție}} = (m_a + m_{\text{KCl}})$; $c_{\text{soluție}}$ — căldura specifică a soluției, care, în primă aproximație, se înlocuiește cu căldura specifică a apei, având în vedere că soluția de KCl în apă obținută este diluată.

2) Determinarea căldurii specifice a unui lichid pur. Pentru determinarea căldurii specifice a unui lichid pur dat se procedează ca la determinarea constantei calorimetrului pe cale electrică numai că, în locul apei, se introduce lichidul de studiat. În acest caz:

$$C_P = (C_{P,\text{lichid}} + K)$$

și

$$Q = (C_{P,\text{lichid}} + K) \cdot \Delta T$$

Se determină experimental creșterea de temperatură ΔT , provocată de încălzirea electrică controlată, în care $Q = U \cdot I \cdot t$ și, cunoscând constanta calorimetrului K , dintr-o determinare anterioară, se poate calcula capacitatea calorică a lichidului, respectiv căldura sa specifică:

$$C_{P,\text{lichid}} = (C_P - K) = (U \cdot I \cdot t / \Delta T) - K \quad (I.44)$$

$$c_{P,\text{lichid}} = C_{P,\text{lichid}} / m_{\text{lichid}} \quad (I.45)$$

unde m_{lichid} este masa lichidului dat.

Valoarea $C_{P,\text{lichid}}$ se obține ca o medie a, cel puțin, 5—6 determinări. De menționat că valorile obținute pentru capacitățile calorice și căldurile specifice corespund temperaturii inițiale de lucru, variația sa în timpul încălzirii fiind, practic, nesemnificativă pentru a influența asupra valorii capacității calorice.

3) Determinarea căldurii specifice a unei soluții lichide. Pentru

o substanță pură capacitatea calorică este în funcție doar de presiune și temperatură (sau volum și temperatură), în timp ce pentru o soluție valoarea sa va depinde și de concentrația soluției. Determinarea capacității calorice (respectiv a căldurii specifice) a unei soluții lichide se face utilizând o tehnică experimentală ca cea descrisă mai sus pentru un lichid pur. În acest caz în vasul calorimetric se introduce soluția de concentrație dată, masa soluției $m_{\text{soluție}}$ fiind cunoscută. Cantitatea de căldură furnizată de rezistența R va fi utilizată pentru încălzirea soluției și calorimetrului și deci:

$$U \cdot I \cdot t = (C_{P, \text{soluție}} + K) \cdot \Delta T \quad (I.46)$$

astfel încât, știind valoarea constantei calorimetrului K obținută anterior (vezi paragraful 1.), se pot calcula $S_{P, \text{soluție}}$ și, respectiv, căldura specifică a soluției lichide de concentrație dată:

$$C_{P, \text{soluție}} = (U \cdot I \cdot t / \Delta T) - K \quad (I.47)$$

$$C_{P, \text{soluție}} = C_{P, \text{soluție}} / m_{\text{soluție}} = C_{P, \text{soluție}} / V_{\text{soluție}} \cdot \rho_{\text{soluție}} \quad (I.48)$$

Se fac mai multe determinări, valoarea $C_{P, \text{soluție}}$ obținându-se prin medierea valorilor obținute. Pentru experimente se pot folosi soluții apoase de NaCl , Na_2CO_3 , KNO_3 , KI , HCl etc.

4) **Determinarea capacităților calorice molare parțiale.** Pentru o soluție cu comportare ideală, care conține n_1 moli din componentul 1 și n_2 moli din componentul 2, capacitatea calorică C_P^{Id} este suma capacităților calorice ale celor doi componenți, adică:

$$C_P^{Id} = n_1 C_{mP1} + n_2 C_{mP2} \quad (I.48)$$

unde C_{mP1} și C_{mP2} sunt capacitățile calorice molare ale celor doi componenți în stare pură. Pentru un mod de soluție se obține:

$$\frac{C_P^{Id}}{(n_1 + n_2)} = C_{mP, \text{soluție}}^{Id} = X_1 C_{mP1} + X_2 C_{mP2} \quad (I.49)$$

unde X_1 și X_2 sunt fracțiile molare ale celor doi componenți.

Pentru o soluție binară cu comportare neideală ecuațiile (I.48) și (I.49) se adaptează prin utilizarea capacităților calorice molare parțiale corespunzătoare \bar{C}_{mP1} și \bar{C}_{mP2} , a căror semnificație este exprimată de ecuația (I.29):

$$C_P = n_1 \bar{C}_{mP1} + n_2 \bar{C}_{mP2} \quad (I.50)$$

respectiv:

$$C_P / (n_1 + n_2) = C_{mP, \text{soluție neideală}} = X_1 \bar{C}_{mP1} + X_2 \bar{C}_{mP2} \quad (I.51)$$

Conform ecuației (I.29), capacitatea calorică molară parțială a unui component i dintr-o soluție reprezintă contribuția unui mol din acest component la capacitatea calorică totală a soluției, temperatura, presiunea și concentrația celorlalți componenți ai soluției rămânând, practic, constanți astfel încât pentru cei doi componenți ai soluției binare, rezultă:

$$\bar{C}_{mP1} = (\partial C_P / \partial n_1)_{T,P,n_2} \quad \text{și} \quad \bar{C}_{mP2} = (\partial \bar{C}_P / \partial n_2)_{T,P,n_1} \quad (I.52)$$

Cunoscând valorile capacităților molare parțiale ale componentilor, se poate calcula, conform ecuației (I.50), capacitatea calorică totală a soluției. Dacă se consideră o soluție de molalitate m , atunci prin definiție, dacă $m = n_2$, rezultă că $n_1 = 1000/M_1 = \text{const}$, unde 1000 reprezintă numărul de grame de solvent în care se dizolvă cei n_2 moli de substanță 2, astfel încât relația de definiție (I.52) devine:

$$\bar{C}_{mP1} = (\partial C_P / \partial m)_{P,T} \quad (I.53)$$

Ecuația (I.50) se poate rescrie acum sub forma:

$$C_P = (1000/M_1) \bar{C}_{mP1} + m \bar{C}_{mP2} \quad (I.54)$$

Așa cum sugerează ecuația (I.53), valoarea capacității calorice molare parțiale a componentului 2, \bar{C}_{mP2} , se poate calcula determinând experimental valorile capacității calorice a soluțiilor C_P de diverse molalități m și calculând panta tangentei la curba $C_P - m$ în punctul de molalitate dată. Astfel, admitând că dependența $C_P - m$ este de forma celei date în figura I.10, la molalitățile corespunzătoare punctelor M și, respectiv, N , valorile capacității calorice molare parțiale a componentului 2 vor fi:

$$\text{pentru } m_1: \bar{C}_{mP2} = (\partial C_P / \partial m)_{P,T,n_1} = \text{tg } \alpha_1$$

$$\text{pentru } m_2: \bar{C}_{mP2} = (\partial C_P / \partial m)_{P,T,n_1} = \text{tg } \alpha_2$$

Experimental, se vor prepara soluții de diverse molalități m ale unor săruri (exemplu: KI, NaCl, KNO₃ etc.), prin dizolvarea unui număr cunoscut de moli n_2 (exemplu: 1, 2, 3, 4, ...) în 1000 g de

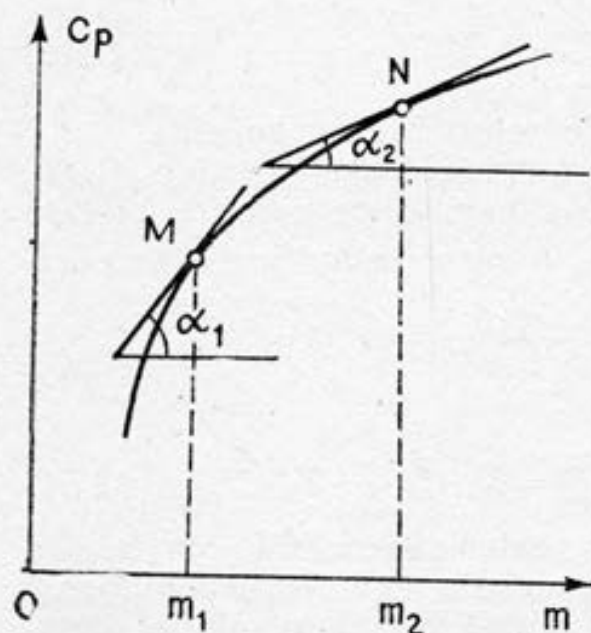


Fig. I.10. Dependenta C_P de molaritate

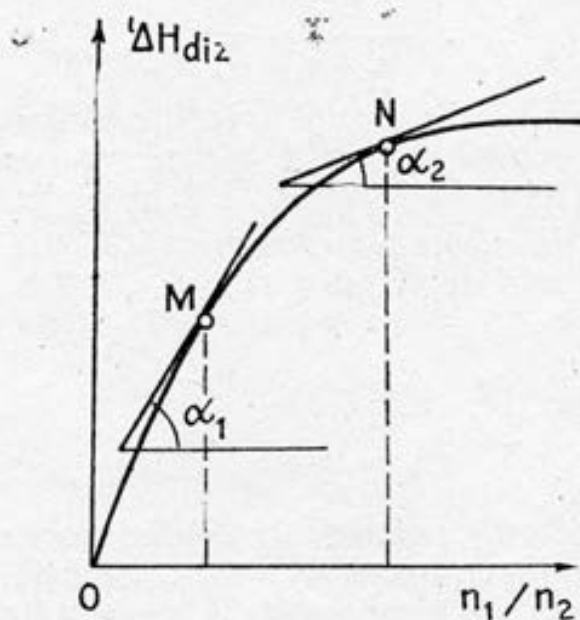


Fig. I.11. Dependenta entalpiei integrale de dizolvare de concentrație pentru un proces endoterm

apă și se vor determina capacitățile calorice ale acestor soluții, utilizând procedeul descris în paragraful anterior. Reprezentând valorile obținute pentru C_p în funcție de molalitate, se obține o curbă. Ducând tangenta la curba obținută, la o valoare dată a molalității, din panta acesteia se află valoarea \bar{C}_{mP2} la molalitatea aleasă. Valoarea capacității calorice molare parțiale a componentului 1 se calculează utilizând ecuația de legătură între \bar{C}_{mP1} și \bar{C}_{mP2} pentru o soluție dată (vezi ecuația (I.54)), când se obține:

$$\bar{C}_{mP1} = \frac{C_p - m \cdot \bar{C}_{mP2}}{(1000/M_1)} \quad (I.55)$$

unde M_1 este masa molară a apei, g/mol, dacă s-a lucrat cu soluții apoase. Valorile \bar{C}_{mP1} și \bar{C}_{mP2} , obținute pentru diverse soluții, se pot reprezenta grafic în funcție de molalitatea soluției studiate. Datele se centralizează într-un tabel de forma:

Nr. det.	Molalitatea soluției, m	Densitatea soluției, ρ	Capacitatea calorică a soluției, C_p	Capacitățile calorice mola- re parțiale	
				\bar{C}_{mP1}	\bar{C}_{mP2}
1					
:					
:					
:					

Lucrarea 2

Determinarea entalpiilor de dizolvare și de diluare

Lucrarea are ca scop determinarea căldurii de dizolvare a unei sări în apă (KNO_3) la concentrații diferite ale soluțiilor obținute. Din aceste date se calculează entalpia integrală de dizolvare, entalpia diferențială de dizolvare, entalpia integrală de diluție și entalpia diferențială de diluție.

Aspecte teoretice

Procesul de trecere a unei substanțe din stare pură în soluție — dizolvarea — constă într-un proces de «distrugere» a rețelei substanței, urmat de solvatarea particulelor (atomi, molecule, ioni), prin interacțiunea cu moleculele de solvent. Pentru distrugerea rețelei se consumă o energie, în timp ce solvatarea este însoțită de o degajare de energie, procesul global putând fi atât exoterm, cât și endoterm. Astfel, dizolvarea în apă a $NaOH$, HCl , H_2SO_4 este un proces exo-

term, iar dizolvarea NH_4Cl , KNO_3 este endotermă. Căldura de dizolvare variază în funcție de concentrația soluției formate, astfel încât un studiu complet trebuie să determine căldura de dizolvare în funcție de concentrația soluției obținute. În tabele se dau, de obicei, valorile căldurii de dizolvare corespunzătoare raportului molar solvit/solvent egal cu 1/200.

Variația căldurii de dizolvare cu concentrația se poate explica prin natura diferită a interacțiunilor în soluțiile diluate față de soluțiile mai concentrate. Din punct de vedere termodinamic schimbul de căldură dintre sistem și mediul exterior, în cazul proceselor de dizolvare și diluare, poate fi caracterizat prin următoarele mărimi termodinamice:

- entalpia (căldura) integrală de dizolvare;
- entalpia diferențială de dizolvare;
- entalpia integrală de diluție;
- entalpia diferențială de diluție.

Entalpia integrală de dizolvare (efectul termic integral de dizolvare) ${}^i\Delta H_{\text{dlz}}$ reprezintă căldura schimbată de sistem cu mediul exterior la dizolvarea unui mol de solvit în n_1 moli de solvent, la T, P constante, pentru a obține o soluție de concentrație dată. La dizolvarea a n_2 moli de substanță în n_1 moli de solvent, la T și P date, schimbul de căldură între sistem și mediul exterior va reprezenta căldura de dizolvare $Q_{P,T}$ sau entalpia de dizolvare ΔH_{dlz} . Deoarece entalpia este o funcție de stare, variația de entalpie la dizolvarea a n_2 moli de substanță în n_1 moli de solvent, la T și P constante, va fi:

$$\begin{aligned} Q_{P,T} = \Delta H_{\text{dlz}} &= H_{\text{soluție}} - H_{\text{componenti puri}} = \\ &= (n_1 \bar{H}_{m1} + n_2 \bar{H}_{m2}) - (n_1 H_{m1} + n_2 H_{m2}) \end{aligned} \quad (\text{I.56})$$

unde: H_{m1} și H_{m2} — entalpiile molare ale componentilor 1 și 2 în stare pură; \bar{H}_{m1} și \bar{H}_{m2} — entalpiile molare parțiale ale acestor componente în soluția dată. Ecuația (I.56) se poate rescrie astfel:

$$Q_{P,T} = \Delta H_{\text{dlz}} = n_1 (\bar{H}_{m1} - H_{m1}) + n_2 (\bar{H}_{m2} - H_{m2}) \quad (\text{I.57})$$

Prin împărțirea relației (I.57) la n_2 se obține tocmai entalpia integrală de dizolvare:

$${}^i\Delta H_{\text{dlz}} = \frac{Q_{P,T}}{n_2} = \frac{\Delta H_{\text{dlz}}}{n_2} = \frac{n_1}{n_2} (\bar{H}_{m1} - H_{m1}) + (\bar{H}_{m2} - H_{m2}) \quad (\text{I.58})$$

Căldura de dizolvare se determină experimental, prin măsurători calorimetrice, valoarea sa depinzând de compoziția soluției. Valorile ${}^i\Delta H_{\text{dlz}}$ sunt tabelate pentru diverse valori n_1 (unde n_1 corespunde valorii $n_2=1$) sau pentru diverse valori ale raportului n_1/n_2 , care exprimă deja faptul că n_1 corespunde valorii $n_2=1$, precum și

în funcție de molalitatea soluției. În figura I.11 se prezintă dependența efectului termic integral de dizolvare de n_1/n_2 pentru un proces endoterm, variația fiind similară pentru un proces exoterm, dar cu valori negative pentru ${}^i\Delta H_{\text{diz}}$. În timp ce procesul de dizolvare presupune obținerea unei soluții din componentii puri, formarea unei soluții de o concentrație dată se poate face și prin adăugare de solvent pur la o soluție mai concentrată, în acest caz fiind vorba de un proces de diluare (sau diluție).

Entalpia diferențială de diluare ${}^d\Delta H_{\text{dil}}$, reprezintă căldura schimbată între sistem și mediul exterior, la presiune și temperatură constante, la adăugarea unui mol de solvent la o cantitate suficient de mare de soluție de o concentrație dată (care conține un mol de substanță dizolvată), astfel încât concentrația soluției, practic, să nu varieze și poate fi definită pornind de la ecuația (I.57):

$${}^d\Delta H_{\text{dil}} = \left(\frac{\partial \Delta H_{\text{diz}}}{\partial n_1} \right)_{P, T, n_2=1} = (\bar{H}_{m1} - H_{m1}) \quad (\text{I.59})$$

Conform ecuației (I.59), pentru determinarea valorii entalpiei diferențiale de diluare la o concentrație dată, corespunzătoare punctului M din figura I.11, se duce tangenta la curba experimentală în punctul M și panta acestei drepte reprezintă tocmai $(\partial \Delta H_{\text{diz}} / \partial n_1)_{P, T, n_2=1}$, adică entalpia diferențială de diluare la această concentrație:

$$\text{tg } \alpha_1 = \left(\frac{\partial \Delta H_{\text{diz}}}{\partial n_1} \right)_{P, T, n_2=1} = {}^d\Delta H_{\text{dil}}$$

Pentru o altă concentrație, corespunzătoare punctului N , se va duce tangenta la curbă în acest punct și panta dreptei respective reprezintă entalpia diferențială de diluare la această nouă concentrație:

$$\text{tg } \alpha_2 = \left(\frac{\partial \Delta H_{\text{diz}}}{\partial n_1} \right)_{P, T, n_2} = {}^d\Delta H_{\text{dil}}$$

Entalpia diferențială de dizolvare (concentrare) ${}^d\Delta H_{\text{diz}}$ se referă la căldura schimbată între sistem și mediul exterior la adăugarea unui mol de solvit, la T și P date, la o soluție de o concentrație dată, cantitatea de soluție fiind suficient de mare astfel încât această adăugare să nu modifice, practic, concentrația și poate fi definită pornind de la ecuația (I.57):

$${}^d\Delta H_{\text{diz}} = \left(\frac{\partial \Delta H_{\text{diz}}}{\partial n_2} \right)_{P, T, n_1} = (\bar{H}_{m2} - H_{m2}) \quad (\text{I.60})$$

Având în vedere relațiile de definiție (I.59) și (I.60), ecuația (I.58) se scrie:

$${}^i\Delta H_{\text{diz}} = (n_1/n_2) {}^d\Delta H_{\text{dil}} + {}^d\Delta H_{\text{diz}} \quad (\text{I.61})$$

Relația (I.61) stă la baza calculării valorii ${}^d\Delta H_{\text{diz}}$ într-o soluție de o concentrație dată, când rezultă:

$${}^d\Delta H_{\text{diz}} = {}^i\Delta H_{\text{diz}} - (n_1/n_2) \cdot {}^d\Delta H_{\text{dil}} \quad (\text{I.62})$$

Deci conform ecuației (I.62), pentru o soluție de o concentrație dată (reprezentată prin punctul M), valoarea entalpiei diferențiale de dizolvare, ${}^d\Delta H_{\text{diz}}$, se obține din entalpia integrală corespunzătoare ${}^i\Delta H_{\text{diz}}$ (determinată experimental) și valoarea pantei tangentei la curba respectivă în punctul M , care reprezintă tocmai căldura diferențială de diluție ${}^d\Delta H_{\text{dil}}$. Deci pe baza curbei de dependență a entalpiei integrale de dizolvare în funcție de n_1/n_2 , se pot calcula valorile ${}^d\Delta H_{\text{dil}}$ și ${}^d\Delta H_{\text{diz}}$ pentru o concentrație dată. Entalpia integrală de diluare ${}^i\Delta H_{\text{dil}}$ reprezintă variația entalpiei corespunzătoare unui mol de substanță dizolvată, când o soluție de o concentrație dată C_1 a acestei substanțe este adusă la o concentrație mai mică C_2 prin adăugare de solvent pur, la T și P constante. Entalpia integrală de diluție, corespunzătoare diluției de la C_1 la C_2 , este dată de diferența entalpiilor integrale de dizolvare corespunzătoare celor două soluții:

$${}^i\Delta H_{\text{dil}}(C_1 \rightarrow C_2) = {}^i\Delta H_{\text{diz}}(C_2) - {}^i\Delta H_{\text{diz}}(C_1) \quad (\text{I.63})$$

Deci conform ecuației (I.63), entalpia integrală de diluare a unei soluții de concentrație corespunzătoare punctului M , până la o soluție mai diluată, corespunzătoare punctului N din figura (I.11), se va calcula din valorile entalpiilor integrale de dizolvare corespunzătoare celor două soluții.

Aparatura și modul de lucru

Căldura de dizolvare a KNO_3 se poate determina utilizând: a) un calorimetru adiabatic când se măsoară experimental variația de temperatură; b) un calorimetru izoterm cu compensare electrică când se va măsura cantitatea de energie necesară pentru revenirea sistemului la temperatura inițială.

a) Determinarea căldurii de dizolvare se poate realiza cu un calorimetru neizoterm în care eliminarea schimbului cu exteriorul se face utilizând materiale izolante adecvate (calorimetrul adiabatic descris în figura I.4). Se determină mai întâi constanta calorimetrului K , utilizând metoda electrică sau prin utilizarea unei sări cu căldură de dizolvare cunoscută, după care se vor efectua experiențe pentru studiul dizolvării KNO_3 în apă, luând cantități diferite de sare. În vasul calorimetric se introduce o cantitate cunoscută de apă m_a , în funcție de capacitatea calorimetrului, iar în fiola de sticlă o cantitate cunoscută de KNO_3 (m_s), se pornește agitarea și se află echilibrul termic al sistemului, citind temperatura din minut în minut în perioada inițială. Când s-a realizat o viteză constantă de variație a temperaturii, se adaugă sarea în apă (prin

spargerea fundului fiolei de sticlă) și, ca urmare, temperatura va scădea. Se citește temperatura până la stabilizarea sa, viteza de variație în perioada finală fiind de ordinul 0,005 grd/min. Se repetă operația cu alte cantități de sare, cu valorile de ordinul 1, 2, 3, 4, 5 și 8 g KNO_3 pentru 400 ml de apă.

Valorile ΔT corecte se obțin grafic sau numeric, conform metodelor descrise. Căldura de dizolvare se va calcula pentru fiecare determinare cu ecuația:

$$\Delta H_{\text{diz}} = [(m_a + m_s) c + K] \Delta T$$

c fiind căldura specifică a soluției, care se consideră egală cu cea a apei, iar K se determină anterior. Pentru o determinare dată valoarea ΔH_{diz} corespunde dizolvării a n_2 moli de KNO_3 , astfel încât entalpia integrală de dizolvare a KNO_3 va fi:

$$^i\Delta H_{\text{diz}} = (\Delta H_{\text{diz}}/n_2) = \Delta H_{\text{diz}} / (m_s/M_{\text{KNO}_3})$$

și corespunde unui anumit raport n_1/n_2 și anume:

$$n_1/n_2 = (m_a/M_{\text{H}_2\text{O}}) / (m_s/M_{\text{KNO}_3}).$$

b) Determinarea căldurii de dizolvare a KNO_3 se poate face utilizând un calorimetru izoterm cu compensare electrică (descriș în figura I.2), deoarece procesul de dizolvare a KNO_3 în apă este endoterm. Cantitatea de căldură absorbită la dizolvare se măsoară în acest caz printr-un procedeu de compensare a căldurii cu ajutorul unei încălziri electrice controlate, astfel încât temperatura sistemului să crească la valoarea sa dinainte de dizolvare. Prin trecerea unui curent electric de intensitate I (A), tensiune U (V), timp de t (s), prin rezistența introdusă în vasul calorimetric, în așa fel încât soluția să revină la temperatura inițială, energia disipată va fi egală tocmai cu entalpia de dizolvare. Deci:

$$Q_{P,T} = \Delta H_{\text{diz}} = n_2 \cdot ^i\Delta H_{\text{diz}} = U \cdot I \cdot t \cdot (J)$$

dacă se consideră neglijabil lucrul mecanic de agitare.

Pentru măsurarea temperaturii se poate utiliza un termometru sau un termistor legat ca a patra rezistență într-o punte Wheatstone; dezechilibrul punții datorat scăderii temperaturii soluției se anulează prin încălzire electrică controlată. Se cântăresc minimum șase probe de KNO_3 fin mojarat (1, 2, 3, 4, 6, 8 fiecare), care se introduc pe rând în fiola aflată în vasul de reacție conținând 400 ml apă distilată. După asamblarea sistemului calorimetric și pornirea agitării (care nu trebuie să fie prea puternică pentru a nu produce o energie prin frecare), se așteaptă echilibrul termic al sistemului și se notează temperatura inițială. Se adaugă proba de KNO_3 care va conduce la scăderea temperaturii, mai rapidă la începutul dizolvării. Când temperatura a atins aproximativ un minimum, se aplică un curent electric prin rezistență și concomitent se pornește cronometrul. Încălzirea electrică va contrabalansa scăderea temperaturii astfel încât temperatura să revină încet la valoarea inițială. Când tem-

peratura atinge valoarea inițială, se întrerupe încălzirea, oprind în același timp și cronometrul, notându-se astfel timpul de încălzire. În practică, datorită existenței unei inerții termice a rezistenței, încălzirea trebuie întreruptă cu puțin timp înaintea atingerii temperaturii inițiale.

Cunoscând valorile U , I și t , precum și numărul de moli de KNO_3 (n_2) dizolvați, se poate calcula entalpia integrală de dizolvare:

$$^i\Delta H_{\text{diz}} = U I t / n_2$$

Determinările se repetă pentru soluții de alte concentrații, obținând valorile $^i\Delta H_{\text{diz}}$ pentru diverse valori n_1/n_2 . Valorile $^i\Delta H_{\text{diz}}$ obținute la diverse concentrații, fie prin metoda a), fie prin metoda b), se reprezintă grafic în funcție de n_1/n_2 , obținând o dependență ca cea exprimată în figura I.11. Pe baza dependenței grafice obținute se poate calcula acum entalpia diferențială de diluție $^d\Delta H_{\text{dil}}$, conform ecuației (I.59). Deci se alege o concentrație dorită, corespunzătoare unui punct M , adică o anumită valoare n_1/n_2 , căreia îi corespunde o anumită valoare $^i\Delta H_{\text{diz}}$, se duce tangenta la curbă în punctul ales și se calculează panta acesteia. Pantă reprezintă toamă valoarea $^d\Delta H_{\text{dil}}$ la concentrația dată.

Pentru a obține entalpia diferențială de dizolvare $^d\Delta H_{\text{diz}}$, pentru aceeași concentrație, se aplică ecuația (I.62), care presupune cunoașterea entalpiei integrale de dizolvare și a entalpiei diferențiale de diluție a aceleiași soluții, determinate mai înainte. Se procedează similar pentru celelalte concentrații.

Calcularea entalpiei integrale de diluție $^i\Delta H_{\text{dil}}$ ce corespunde variației de entalpie la trecerea de la o soluție de concentrație C_1 la o soluție de concentrație C_2 prin adăugare de solvent, se face conform ecuației (I.63), în care C_1 și C_2 sunt două valori date pentru raportul n_1/n_2 , de exemplu cele corespunzătoare punctelor M și, respectiv, N :

$$^i\Delta H_{\text{diz},M \rightarrow N} = ^i\Delta H_{\text{diz},N} - ^i\Delta H_{\text{diz},M}$$

valorile lui $^i\Delta H_{\text{diz},N}$ și $^i\Delta H_{\text{diz},M}$ fiind entalpiile integrale de dizolvare corespunzătoare soluțiilor alese. Datele se pot sistematiza sub forma unui tabel.

Nr. det.	n_1	n_2	n_1/n_2	$^i\Delta H_{\text{diz}}, \text{ J}$	$^i\Delta H_{\text{diz}}, \text{ J/mol}$	$^d\Delta H_{\text{diz}}, \text{ J/mol}$	$^d\Delta H_{\text{dil}}, \text{ J/mol}$	$^i\Delta H_{\text{dil}}, \text{ J/mol}$
----------	-------	-------	-----------	--------------------------------------	--	--	--	--

Studiul efectelor termice ale proceselor de dizolvare și diluare se impune ca o etapă importantă în întocmirea bilanțurilor energetice ale proceselor tehnologice. Deoarece fenomenele de dizolvare și diluare însoțesc reacțiile chimice, cunoașterea efectelor termice ale acestor procese este necesară, de asemenea, pentru calcularea efectelor termice globale.

Lucrarea 3

Determinarea entalpiei de amestecare a lichidelor

Aspecte teoretice

Termenul de amestecare este folosit, de obicei, pentru cazul în care componentii din care se formează soluția sunt în aceeași stare de agregare, dar se poate folosi și pentru celelalte cazuri, incluzând deci și procesul de dizolvare. Entalpia (căldura) de amestecare reprezintă efectul termic care însoțește amestecarea a doi sau mai mulți componenți, la temperatură și presiune constante și deci conform ecuației (I.56):

$$Q_{P,T} = \Delta H^{am} = (n_1 \bar{H}_{m1} + n_2 \bar{H}_{m2}) - (n_1 H_{m1} + n_2 H_{m2}) \quad (I.64)$$

Pentru soluții cu comportare ideală $\bar{H}_{mi} = H_{mi}$, astfel încât valoarea căldurii de amestecare pentru acest tip de soluții este egală cu zero: $\Delta H_{ideal}^{am} = 0$.

Majoritatea soluțiilor se abat însă de la această comportare simplă, din cauza interacțiunilor care apar între moleculele componentilor amestecului. Natura și tăria acestor interacțiuni determină valoarea și semnul entalpiei de amestecare astfel încât, din măsurători ale căldurii de amestecare, se obțin informații structural-termodinamice asupra sistemului dat. Entalpia de amestecare se poate determina calorimetric pentru o soluție dată, valoarea sa depinzând de concentrația soluției obținute. Dependența căldurii de amestecare de fracția molară a unui component $\Delta H^{am}/(n_1 + n_2) - X_2$ este de forma unei parabole, care, pentru unele sisteme, este simetrică. În figura I.12 se prezintă o asemenea dependență pentru un proces de amestecare endoterm.

Entalpia de amestecare se determină experimental, iar pentru unele sisteme cu structură simplă se poate calcula ținând seama de interacțiunile apărute între moleculele din amestec față de cele existente în componenții puri. În cadrul tratării termodinamice a soluțiilor se demonstrează că entalpia de amestecare a unei soluții neideale este egală tocmai cu entalpia de exces ΔH^E a soluției date, având în vedere definiția unei mărimi de exces:

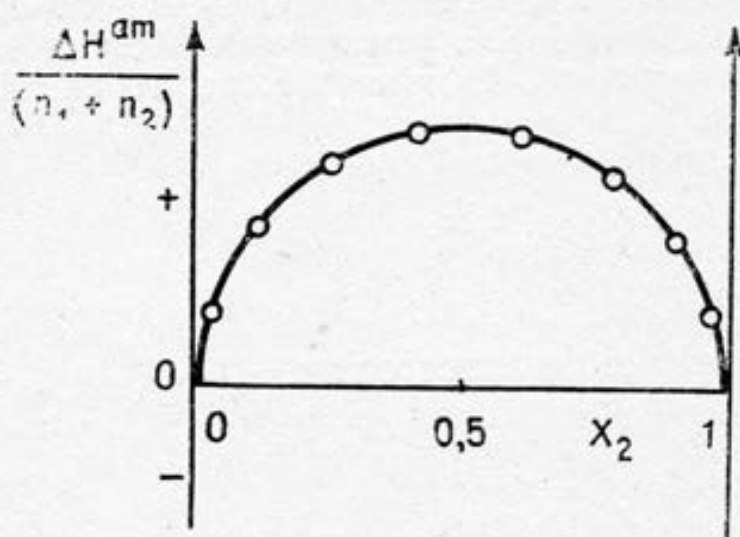


Fig. 1.12. Dependența căldurii de amestecare de fracția molară pentru un proces endoterm

$$\Delta H^E = \Delta H^{am} - \Delta H_{ideal}^{am} = \Delta H^{am} \quad (1.65)$$

Aparatura și modul de lucru

Pentru determinarea căldurii de amestecare a două lichide, se poate folosi un calorimetru adiabatic obișnuit, care conține vas Dewar, agitator, rezistență de încălzire, fiolă pentru lichid, sau un aparat DITHERMANAL (produs în Ungaria), utilizând un program de calcul pentru calorimetrie. În vederea obținerii constantei calorimetrului, se poate recurge la metoda electrică, la metoda bazată pe dizolvarea unei substanțe cu căldură de dizolvare cunoscută din tabele sau la metoda care apelează la experimentarea unei reacții al cărui efect termic este cunoscut (de exemplu reacția de neutralizare acid tare—bază tare). Operația de determinare a constantei calorimetrului se repetă de mai multe ori, până se ajunge la reproductibilitatea valorilor obținute.

După calcularea valorii constantei calorimetrului K , se determină căldura de amestecare, în condiții de $P=1$ atm și $t=25^\circ\text{C}$. Pentru aceasta unul dintre componenți se introduce în vasul de reacție, iar al doilea într-o fiolă de tip b, c sau d (vezi fig. 1.5), dacă aceasta se plasează în interiorul vasului de reacție, sau de tipul e , dacă fiola este, de fapt, o pâlnie termostatăă, aflată în exteriorul vasului de reacție și fixată în capacul acesteia. În primul caz ambele lichide vor avea aceeași temperatură, atât înainte de amestecare, cât și după amestecare, iar în cazul al doilea va fi identică doar temperatura lor finală. Desigur că este preferabil ca ambele lichide să

fie plasate alături în vasul de reacție pentru a obține o valoare ΔT cât mai corectă.

După asamblarea sistemului și pornirea agitării, se citește temperatura din minut în minut și când s-a obținut o stabilizare termică a ansamblului, se adaugă lichidul din fiolă, prin crearea unei suprapresiuni adecvate și se citește în continuare temperatura lichidului, parcurgând perioadele principală și finală ale determinării. Valoarea corectată a variației de temperatură ΔT se obține prin calcul sau prin metoda grafică și apoi se calculează ΔH_{am} , conform ecuației de bilanț termic:

$$\Delta H_{am} = (m_1 c_1 + m_2 c_2 + K) \Delta T = (C_P)_{\text{inițial}} \cdot \Delta T \quad (I.66)$$

unde: m_1 și m_2 — masele celor doi componenți; c_1 și c_2 — căldurile lor specifice; suma $(C_P)_{\text{inițial}} = (m_1 c_1 + m_2 c_2 + K)$ — capacitatea calorică totală a ansamblului calorimetric înainte de amestecare. De menționat că, utilizând metoda electrică, se poate determina capacitatea calorică totală $(C_P)_{\text{inițial}}$ a ansamblului calorimetric înainte de amestecare, procedând la o încălzire controlată a ansamblului calorimetric înainte de amestecare și deci, în acest caz, nu mai este necesară determinarea anterioară separată a constantei calorimetrului K , adică:

$$(C_P)_{\text{inițial}} = (U I t / \Delta T^{et})_{\text{inițial}}$$

unde ΔT^{et} este variația de temperatură care însoțește procesul de etalonare electrică. O determinare mai riguroasă a valorii ΔH_{am} s-ar putea face dacă se utilizează dependența $\Delta H_{am} = (C_P)_{\text{final}} \cdot \Delta T$, unde $(C_P)_{\text{final}}$ reprezintă capacitatea calorică totală a ansamblului calorimetric după efectuarea procesului de amestecare a celor două lichide. Aceasta se obține prin încălzirea controlată a amestecului de lichide și deci:

$$(C_P)_{\text{final}} = (U I t / \Delta T^{et})_{\text{final}}$$

Valorile căldurilor de amestecare ΔH_{am} astfel calculate, corespund la amestecarea a n_1 moli din componentul 1 ($n_1 = m_1 / M_1$) cu n_2 moli din componentul 2 ($n_2 = m_2 / M_2$) cu masele molare M_1 și M_2 .

Se repetă determinările calorimetrice pentru proporții diferite ale celor două lichide, astfel încât fracțiile molare să acopere tot domeniul de concentrație. Datele se sistematizează sub forma redată în tabelul următor, care exemplifică calculele pentru sistemul $C_6H_6(1) - CCl_4(2)$, știind că pentru benzen $\rho = 0,8676$ g/ml și $C_{mP} = 135,1$ J/mol, iar pentru tetraclorură de carbon $\rho = 1,5552$ g/ml și $C_{mP} = 130,12$ J/mol.

Din valoarea ΔH_{am} obținută cu ecuația (I.66) și care corespunde la amestecarea a n_1 moli din componentul 1 cu n_2 moli din componentul 2, se obține apoi căldura de amestecare ce revine la formarea unui mol de amestec $\Delta H_{am} / (n_1 + n_2)$. Aceasta se reprezintă grafic în funcție de fracția molară X_2 , obținându-se o dependență de forma celei redată în figura I.12.

Nr. det.	V ₁ , ml	V ₂ , ml	n ₁	n ₂	X ₂	ΔT, grd	ΔH ^{am} , J	ΔH ^{am} /(n ₁ +n ₂)=ΔH ^E /(n ₁ +n ₂), J/mol amestec
1	110	40	1,222	0,414	0,251			
2	90	60	1,013	0,621	0,381			
3	70	80	0,791	0,829	0,512			
4	60	90	0,687	0,932	0,617			
5	20	130	0,225	1,342	0,859			

Sugestii pentru alte lucrări

Se pot studia sistemele:

- alcool metilic—alcool benzilic;
alcool etilic—alcool benzilic,

când se vor compara valorile obținute pentru căldurile de amestecare în cele două cazuri, în directă corelație cu structura alcoolilor utilizați.

- tetraclorură de carbon—metanol,
când semnul căldurii de amestecare poate fi explicat prin interacțiunile puternice care apar la amestecarea celor doi componenți.

Observație. Determinările experimentale se pot efectua într-un aparat DITHERMANAL (Ungaria) prevăzut cu program pentru calorimetrie.

A.2. CĂLDURA LATENTĂ DE VAPORIZARE A UNUI LICHID. LÉGEA LUI TROUTON

Căldura latentă de vaporizare reprezintă cantitatea de căldură necesară pentru a transforma lichidul dat în vapori saturați, la o anumită temperatură și presiune. Raportată la un mol de substanță, aceasta reprezintă căldura latentă molară de vaporizare $\Delta H_{m,vap.}$, iar la unitatea de masă se numește căldură latentă specifică de vaporizare $h_{vap.}$ Valoarea căldurii de vaporizare a unui lichid, la o presiune dată, depinde de temperatură. Domeniul de temperatură în care există funcția $\Delta V_{vap}=f(T)$ este cuprins între temperatura punctului triplu T_{tr} și temperatura punctului critic T_c . La temperatura punctului triplu (temperatura la care coexistă fazele solidă, lichidă și gazoasă) căldura latentă de vaporizare are valoare maximă, iar la temperatura punctului critic (temperatura, peste care creșterea presiunii în condiții izoterme nu mai conduce la lichefierea gazului), starea lichidă nu se mai deosebește de starea gazoasă prin nici o însușire fizică, iar căldura de vaporizare devine egală cu zero. În tabelele de date sunt prezentate, de obicei, valorile căldurilor de vaporizare la temperatura normală de fierbere a lichidului dat T_{nf} , când presiunea sa de vapori $P_{ext}=1$ atm. În tabelul I.1. se dau valorile căldurilor de vaporizare ale apei la diferite temperaturi.

Tabelul 1.1. Căldura latentă de vaporizare a apei la diferite temperaturi

t, °C	0	25	50	75	100	150
$10^{-6} \cdot h_{\text{vap}}, \text{ J/kg.}$ $\Delta H_{m, \text{vap}}, \text{ kJ/mol.}$	2,498 45,011	2,435 43,882	2,372 42,748	2,309 41,618	2,247 40,488	2,121 38,225

Raportul dintre căldura molară de vaporizare $\Delta H_{m, \text{vap}}$ și punctul normal de fierbere T_{nf} este constant, având aceeași valoare pentru multe lichide; aceasta este cunoscută sub numele de regula lui Trouton:

$$\Delta H_{m, \text{vap}}/T_{nf} = \Delta S_{m, \text{vap}} = \text{const} \quad (\text{I.67})$$

unde $\Delta S_{m, \text{vap}}$ este entropia molară de vaporizare. Dacă valoarea căldurii de vaporizare se exprimă în calorii pe mol, iar temperatura normală de fierbere în grade Kelvin, atunci acest raport este egal cu:

$$\Delta H_{m, \text{vap}}/T_{nf} = 21 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad (87,868 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$$

Totuși, regula se aplică cu aproximație bună doar la substanțe nepolare, în special organice, cu puncte de fierbere între 300 și 500 K. Abaterile de la regula lui Trouton sunt deosebit de mari pentru lichide cu molecule asociate (apă, alcool etilic), așa cum se observă în tabelul 1.2.

Tabelul 1.2. Verificarea legii lui Trouton la câteva lichide

Substanța	CS ₂	C ₆ H ₆	(C ₂ H ₅) ₂ O	H ₂ O	C ₂ H ₅ OH	KCl
$\Delta H_{m, \text{vap}}, \text{ kJ/mol}$	27,154	31,367	27,054	40,585	39,530	169,452
$T_{nf}, \text{ K}$	319	353	307	373	351	1690
$\frac{\Delta H_{m, \text{vap}}}{T_{nf}}, \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$	85,354	88,701	88,282	108,784	112,549	100,416

Căldura latentă de vaporizare se poate determina prin măsurători calorimetrice sau din date necalorimetrice (de exemplu din măsurători de presiuni de vapori). În cele ce urmează vom expune metoda calorimetrică, metodele necalorimetrice făcând obiectul unor alte capitole.

Determinarea căldurii de vaporizare a lichidelor ușor volatile

Căldura de vaporizare a unui lichid ușor volatil se poate determina relativ simplu la temperatura obișnuită. În acest scop se poate folosi un calorimetru neizoterm, în care schimbul de energie cu exteriorul se face utilizând o manta izotermă sau materiale izolante obișnuite. Pentru determinarea capacității calorice a calorimetrului se poate folosi metoda electrică și, în acest caz, calorimetrul trebuie prevăzut cu o rezistență de încălzire. Variația de temperatură produsă la evaporarea lichidului se poate măsura cu un termometru Beckmann sau cu un termistor.

În vasul calorimetric trebuie să se introducă, în acest caz, un vas de vaporizare care să conțină lichidul a cărui căldură de vaporizare vrem s-o determinăm. Forma vasului de vaporizare utilizat poate fi ca cea din figura I.13, cu o capacitate de cca 50 ml.

În vasul calorimetric se introduce o cantitate cunoscută de apă (sau alt lichid), iar în vasul de vaporizare lichidul de studiat. În prealabil vasul de vaporizare se spală foarte atent, se cântărește la balanța analitică, se introduce lichidul de cercetat (cca jumătate din volumul său), se închid cele două brațe ale vasului și se recântărește. Apoi vasul de vaporizare se introduce în calorimetrul care conține apă, se pune în funcțiune agitatorul și se citește temperatura apei din vasul calorimetric, din minut în minut. După parcurgerea perioadei inițiale de timp, când sistemul se stabilizează termic, se trece la perioada principală. Pentru aceasta se procedează la evaporarea lichidului din vasul de vaporizare, prin conectarea tubului spiralat la o pompă de vid (sau trompă de apă). Evapora-

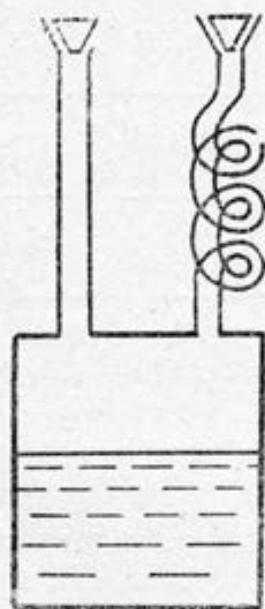


Fig. I.13. Vas de vaporizare

rea lichidului produce o scădere de temperatură, care se înregistrează la termometru prin citiri din minut în minut. După cca 4 minute se deconectează vasul de vaporizare de la pompa de vid, se închide orificiul tubului în spirală și se continuă citirile la termometru. La început se va constata că scăderea temperaturii datorată vaporizării este încă percepută, după care temperatura se stabilizează, citirile făcându-se încă timp de aproximativ 8 minute, corespunzător perioadei finale.

După efectuarea experienței, vasul de vaporizare se scoate din instalație, se usucă în exterior și se cântărește din nou, pentru a obține masa de lichid vaporizat m_1 . Valorile temperatură-timp se tablează și se determină valoarea scăderii de temperatură ΔT prin metoda numerică sau grafică, descrisă mai înainte.

Dacă în prealabil s-a determinat capacitatea calorică a ansamblului calorimetric (vas calorimetric, agitator, rezistență de încălzire, termometru, vas de vaporizare) pe cale electrică, obținând valoarea C , atunci prin înmulțirea acestei valori cu variația de temperatură înregistrată se obține căldura consumată de masa m_1 de lichid pentru a se vaporiza:

$$Q = C \cdot \Delta T$$

Raportând la cantitatea de lichid vaporizat, se obține căldura latentă specifică de vaporizare: $h_{\text{vap}} = C \cdot \Delta T / m_1$, iar căldura latentă molară de vaporizare va fi:

$$\Delta H_{m,\text{vap}} = C \cdot \Delta T / n_1 = C \cdot \Delta T / (m_1 / M_1) \quad (1.68)$$

unde: M_1 — masa molară a lichidului; n_1 — numărul de moli de lichid vaporizat. Desigur că această mărime are valori pozitive, procesul de vaporizare fiind endoterm. Se verifică aplicarea legii lui Trouton la lichidul dat.

Determinarea căldurii de vaporizare a unui lichid la temperatura sa de fierbere

Căldura de vaporizare a unui lichid mai greu volatil se poate determina la temperatura sa de fierbere prin metoda calorimetrică, utilizând instalația prezentată schematic în figura 1.14. Pentru realizarea instalației și a măsurătorilor experimentale sunt necesare: vas calorimetric (eventual vas Dewar), refrigerent, cronometru, instalație de încălzire electrică (sursă de curent continuu, voltmetru și ampermetru sau wattmetru) și fiole de culegere a distilatului. În vasul calorimetric, care poate fi chiar vasul Dewar sau un balon

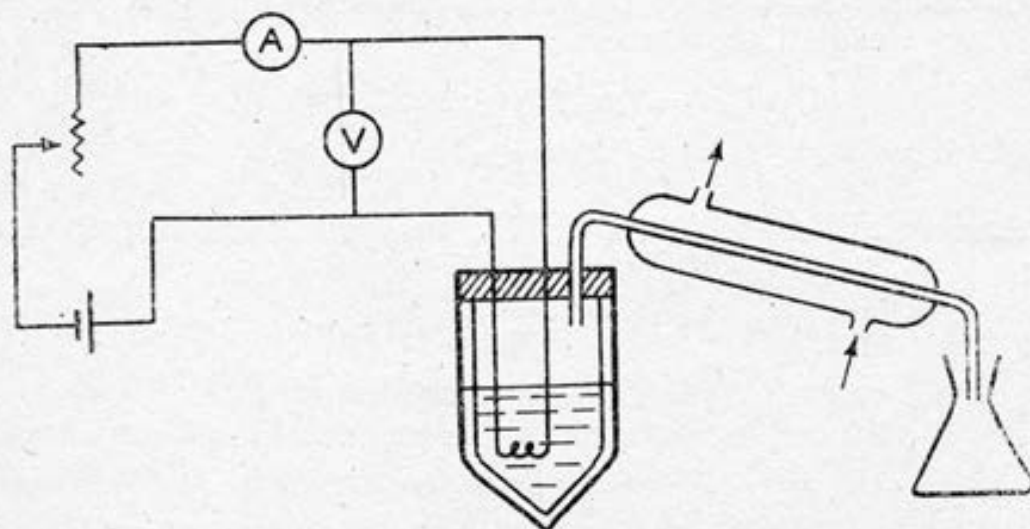


Fig. 1.14. Instalație calorimetrică de vaporizare

cu două găuri introdus în vasul Dewar, se introduce lichidul de studiat până la cca 2/3 din volumul său. În lichid este introdusă o rezistență de încălzire conectată la un circuit de încălzire electrică controlată. Vaporii de lichid sunt condensați prin utilizarea unui refrigerent descendent. Energia calorică necesară vaporizării lichidului este oferită sistemului prin utilizarea unei energii electrice, disipată prin rezistența de încălzire aflată în lichid.

Instalația de încălzire electrică se pune în funcțiune și se alege intensitatea curentului electric, astfel ca distilarea să aibă loc încet, aproximativ 2—3 picături pe minut. Până în momentul când sistemul atinge echilibrul termic, lichidul se culege într-un pahar oarecare, apoi, după stabilirea regimului staționar de distilare, paharul se înlocuiește cu un flacon de cântărire, moment în care se pune în funcțiune cronometrul. Intensitatea și tensiunea curentului electric trebuie menținute constante până la culegerea unei cantități de distilat adecvate în flaconul de cântărire. În acest moment se oprește cronometrul și se îndepărtează flaconul cu distilat care se va cântări apoi la balanța analitică. Masa distilatului obținut m se va calcula ținând seama de masa flaconului gol determinată în prealabil.

Dacă curentul electric a avut o intensitate I (exprimată în A) și o tensiune U (exprimată în V), iar durata cât s-a cules masa de distilat m (exprimată în kg) este t (exprimată în s), atunci energia electrică consumată este egală cu $I \cdot U \cdot t$ (exprimată în J). Dar o parte din energie este cedată mediului exterior, astfel încât bilanțul termic al procesului trebuie să țină seama și de pierderea de energie. Dacă viteza de pierdere a căldurii este egală cu h (exprimată în J/s), atunci se poate scrie relația:

$$U \cdot I \cdot t = (m/M) \cdot \Delta H_{m,vap} + h \cdot t \quad (I.69)$$

unde: M este masa molară a lichidului; $\Delta H_{m,vap}$ — căldura molară de vaporizare, la temperatura de fierbere a lichidului. Dacă se fac două determinări utilizând două seturi de valori tensiune, intensitate, timp și anume U_1, I_1, t_1 și U_2, I_2, t_2 , când se obțin masele m_1 și, respectiv, m_2 de distilat, atunci:

$$U_1 \cdot I_1 \cdot t_1 = (m_1/M) \cdot \Delta H_{m,vap} + h \cdot t_1 \quad (I.70)$$

$$U_2 \cdot I_2 \cdot t_2 = (m_2/M) \cdot \Delta H_{m,vap} + h \cdot t_2 \quad (I.71)$$

Combinând relațiile (I.70) și (I.71), în ipoteza că h este același, rezultă:

$$\Delta H_{m,vap} = M \cdot t_1 \cdot t_2 \cdot (U_1 \cdot I_1 - U_2 \cdot I_2) / (m_1 \cdot t_2 - m_2 \cdot t_1) \quad (I.72)$$

adică se poate calcula $\Delta H_{m,vap}$ prin metoda analitică.

Pentru a obține o valoare corectă se fac însă mai multe determinări, calculând mai multe valori $\Delta H_{m,vap}$ cu ajutorul relației (I.72) din care se obține o valoare medie.

Valorile pot fi interpretate însă și pe cale grafică. Astfel, dacă se fac determinări folosind un curent cu o tensiune de 0,8, apoi

0,6; 0,4; 0,2 etc. din valoarea utilizată la prima experiență și se măsoară valorile I , t și m corespunzătoare, atunci relația (I.69) se poate scrie, după împărțire la t , sub forma:

$$U \cdot I = (\Delta H_{m,vap}/M) (m/t) + h \quad (I.73)$$

sau:

$$P = (\Delta H_{m,vap}/M) (m/t) + h \quad (I.74)$$

unde: $U \cdot I = P$ reprezintă puterea curentului electric (exprimată în W și măsurată la un wattmetru), iar m/t reprezintă debitul masic, adică masa de substanță vaporizată în unitatea de timp, kg/s. Relația (I.74) exprimă faptul că puterea totală consumată P depinde liniar de debitul de distilat m/t , valoarea h fiind aceeași pentru toate determinările, dacă se utilizează același procedeu experimental. Reprezentând grafic perechile de valori $P - (m/t)$ se obține o dreaptă ca cea reprezentată în figura (I.15).

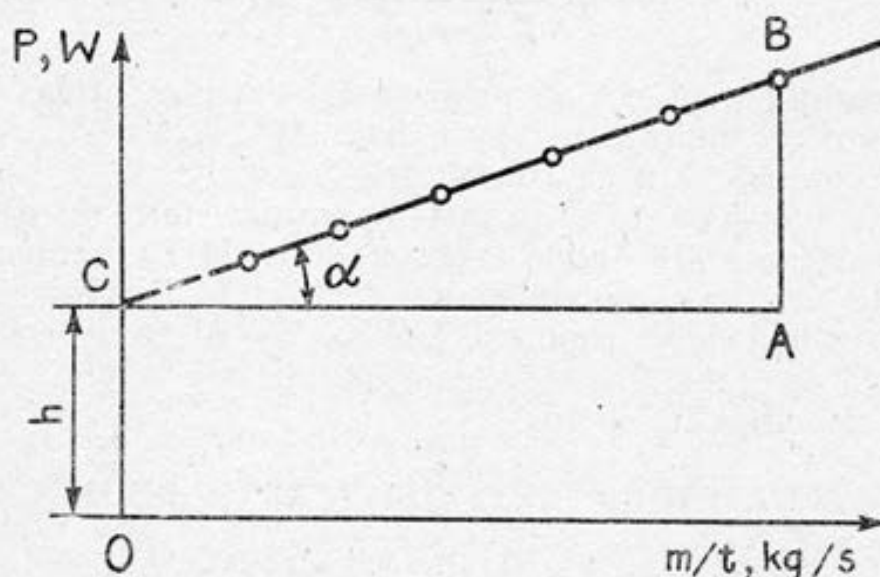


Fig. I.15. Reprezentarea datelor experimentale la determinarea căldurii de vaporizare

Din panta dreptei obținute se obține astfel valoarea căldurii latente molare de vaporizare $\Delta H_{m,vap}$:

$$\operatorname{tg} \alpha = \Delta H_{m,vap}/M = \overline{AB}/\overline{AC} \quad (I.75)$$

iar

$$\Delta H_{m,vap} = M \operatorname{tg} \alpha = M \cdot \overline{AB}/\overline{AC} \quad (I.76)$$

Din ordonata la origine se obține valoarea mărimii h . Rezultatele experimentale se centralizează într-un tabel de forma:

Nr. det.	U, V	I, A	t, s	P, W	m, kg	m/t, kg/s
1						
.						
.						
.						

Datele experimentale pot fi analizate statistic, parametrii dreptei celei mai probabile obținându-se prin calcul. Astfel dacă ecuația (I.74) se scrie sub forma: $y=ax+b$, unde $y=P$, iar $x=m/t$, $a=\Delta H_{m,vap}/M$ și $b=h$, atunci, conform metodei pătratelor minime, valorile cele mai probabile ale parametrilor dreptei de regresie sunt date de expresiile:

$$a = \frac{N \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{N \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}$$

$$b = \frac{\sum x_i^2 \cdot \sum y_i - \sum x_i \cdot \sum x_i y_i}{N \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}$$

unde N reprezintă numărul de determinări experimentale. Valoarea căldurii molare de vaporizare va fi deci: $\Delta H_{m,vap}=a \cdot M$, J/mol, iar pierderea de căldură va fi exprimată prin $h=b$, J/s.

Cunoscând valoarea $\Delta H_{m,vap}$ la temperatura normală de fierbere a lichidului, obținută din datele experimentale, și T_{nf} pentru lichidul dat, se poate verifica aplicabilitatea legii lui Trouton la acest lichid. Se va calcula deci raportul $\Delta H_{m,vap}/T_{nf}$ și se va compara cu valoarea dată în tabel, interpretând rezultatele experimentale în corelație cu structura lichidelor.

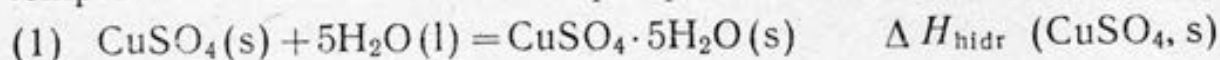
A.3. CĂLDURA DE HIDRATARE. UTILIZAREA LEGII LUI HESS

Lucrarea 5.

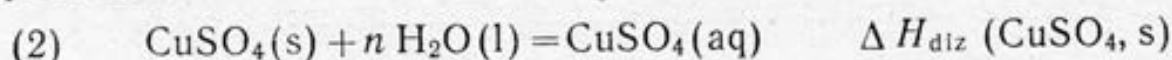
Determinarea căldurii de hidratare a CuSO_4

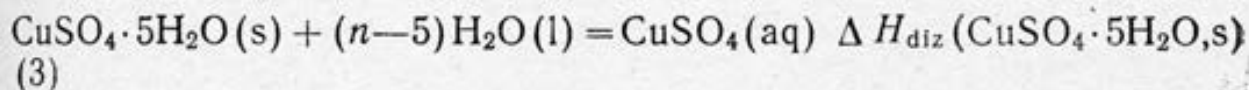
Aspecte teoretice

Căldura de hidratare ΔH_{hidr} reprezintă cantitatea de căldură schimbată între sistem și mediul exterior la formarea unui mol de cristalohidrat solid, din sarea solidă anhidră și apă, la presiune și temperatură constante. De exemplu pentru sulfat de cupru:



Determinarea directă a valorii căldurii de hidratare este afectată de erori, astfel încât este preferabilă determinarea sa pe o cale indirectă, utilizând legea lui Hess. Se pot determina calorimetric căldurile de dizolvare ale sării anhidre (în cazul dat CuSO_4) și a cristalohidratului corespunzător ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), adică efectele termice ale proceselor:

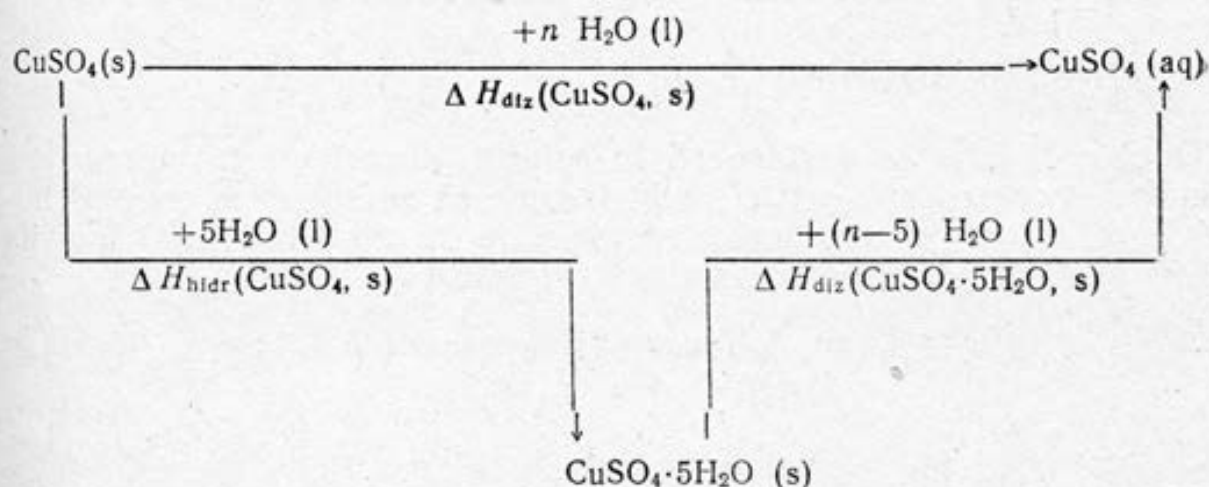




n fiind un număr mare de moli de apă care conduce la obținerea unei soluții apoase diluate (aq). Dar entalpia este o funcție de stare, valoarea sa nedepinzând deci de calea urmată de sistem între cele două stări (inițială și finală), ci doar de valoarea sa în cele două stări (legea Hess), astfel că efectele termice ale proceselor (2) și (3) se pot combina liniar pentru a da efectul termic al procesului termic (1):

$$\Delta H_{\text{hidr}}(\text{CuSO}_4, \text{s}) = \Delta H_{\text{diz}}(\text{CuSO}_4, \text{s}) - \Delta H_{\text{diz}}(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}, \text{s}) \quad (1.77)$$

Ciclul termic poate fi exprimat astfel:



ceea ce justifică sugestiv folosirea ecuației de calcul al căldurii de hidratare a $\text{CuSO}_4(\text{s})$. În ecuația (1.77) intervin, în fapt, căldurile integrale de dizolvare la concentrația dată.

Determinări experimentale

Utilizând un calorimetru adiabatic obișnuit (cu izolare termică adecvată) se pot determina căldurile de dizolvare ale sulfatului de cupru anhidru și sulfatului de cupru hidratat cu 5 molecule de apă, după procedeul descris la determinarea căldurii de dizolvare. Constanta calorimetrului K se poate determina separat, dar se poate proceda și la determinarea pe cale electrică a capacității calorice totale a ansamblului calorimetric, înainte de dizolvarea sării sau după dizolvarea ei obținând: $C_P = U I t / \Delta T^{\text{et}}$, ΔT^{et} fiind variația de temperatură produsă de încălzirea controlată. În acest caz: $Q_{P,T} = \Delta H_{\text{diz}} = C_P \cdot \Delta T$, unde ΔT este variația de temperatură înregistrată la dizolvarea unei cantități de sare m_s cunoscute într-o cantitate dată de apă. Se calculează căldura integrală de dizolvare (valoarea corespunzătoare unui mol de sare) pentru concentrația dată:

$$^i\Delta H_{\text{diz}} = Q_{P,T} / n_s = C_P \cdot \Delta T / n_s$$

unde: $n_s = m_s/M_s$, n_s fiind numărul de moli de sare, iar M_s — masa molară a sării.

De menționat că sulfatul de cupru anhidru se obține din cel cristalizat prin încălzirea sa într-o capsulă de porțelan, până la dispariția culorii albastre specifice sării hidratate.

Pentru determinările experimentale se poate utiliza și un calorimetru cu compensare electrică, așa cum s-a arătat la lucrarea referitoare la determinarea căldurii de dizolvare și diluare. Cunoșcând valorile căldurilor integrale de dizolvare ale $\text{CuSO}_4(\text{s})$ și $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}(\text{s})$, se poate calcula deci căldura de hidratare a sării anhidre, conform ecuației (I.77).

A.4. EFECTE TERMICE ALE REACȚIILOR ÎN SOLUȚIE.

CICLURI TERMOCHIMICE

. Dacă o reacție se desfășoară în soluție, atunci efectul termic depinde de concentrație, astfel încât trebuie să se specifice concentrațiile reactanților și produșilor de reacție în sistemul dat. Ecuația (I.9) poate fi adecvată corespunzător, adică:

$$\begin{aligned}\Delta H_r (\text{soluție}) &= \sum \nu_i \cdot \Delta H_{f,i} (\text{soluție}) = \sum \nu_i (\Delta H_{f,i}^0 + {}^i\Delta H_{\text{diz},i}) = \\ &= \Delta H_r^0 + \sum \nu_i \cdot {}^i\Delta H_{\text{diz},i}\end{aligned}\quad (\text{I.78})$$

unde: $\Delta H_r (\text{soluție})$ — efectul caloric al reacției date în soluție; $\Delta H_{f,i}^0$ — căldura de formare a substanței i în stare pură; ${}^i\Delta H_{\text{diz},i}$ — căldura integrală de dizolvare a substanței date pentru o anumită concentrație a soluției obținute. Deci căldura de formare a substanței i , în soluția de o concentrație dată, conține și căldura sa integrală de dizolvare, ${}^i\Delta H_{\text{diz},i}$; această valoare depinde de concentrația soluției obținute (c_1, c_2, \dots), dependența fiind exprimată sugestiv în schemele din figurile I.16 și I.17. Conform ecuației (I.78), efectul caloric al unei reacții în soluție se poate obține dacă se cunosc valoarea efectului caloric standard ΔH_r^0 al acestei reacții (calculabil din căldurile standard de formare ale participanților la reacție — mărimi tabelate) și căldurile integrale de dizolvare ale tuturor participanților la reacție, pentru concentrația dată.

Pe de altă parte, pentru soluții de concentrații finite date valoarea $\Delta H_r (\text{soluție})$ se poate obține experimental (calorimetric), mărimea sa depinzând de concentrația reactanților și a produșilor de reacție în soluția dată. Pentru a defini în mod unic o reacție dată, din punct de vedere energetic, se utilizează căldurile de reacție corespunzătoare unor concentrații foarte mici (soluții de diluție ∞ sau de concentrație, practic, egale cu zero), $\Delta H_r (\text{soluție } \infty)$, când efectul termic este datorat exclusiv reacției chimice și nu intervin călduri de diluție și dizolvare. În acest caz ecuația (I.78) se scrie:

$$\Delta H_r (\text{soluție } \infty) = \Delta H_r^0 + \sum \nu_i \cdot {}^i\Delta H_{\text{diz}, \infty, i} \quad (\text{I.79})$$

unde ${}^i\Delta H_{diz, \infty, i}$ este căldura integrală de dizolvare corespunzătoare obținerii unei soluții de diluție infinită (sau $c=0$) și care corespunde unei valori extreme a căldurii integrale de dizolvare a unei substanțe date i , participante la reacție (vezi schema din figurile I.16 și I.17).

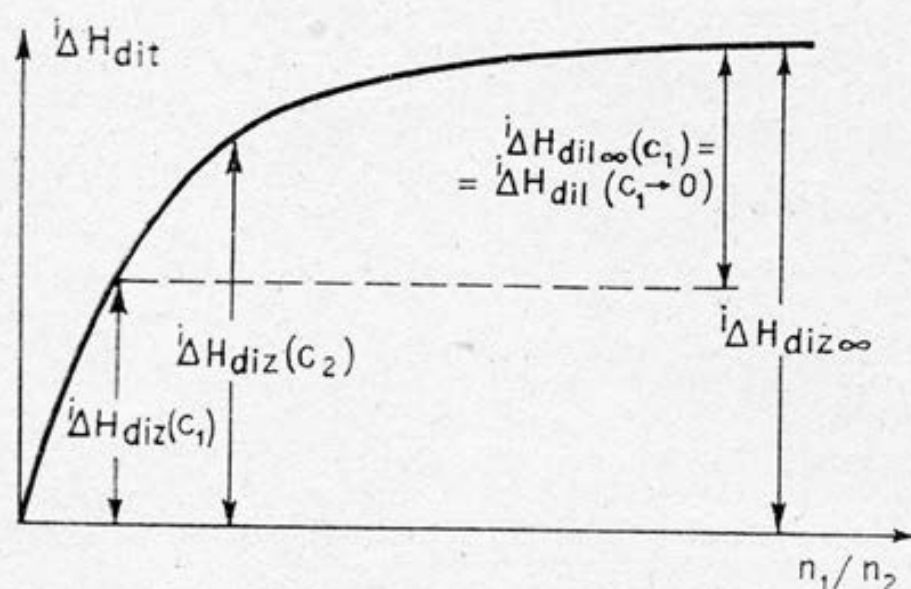


Fig. I.16. Dependența căldurii integrale de dizolvare de concentrație (n_1 —număr de moli solvent; n_2 —număr de moli substanță dizolvată)

Aceasta are o valoare unică pentru o substanță dată. În tabele sau grafice se dau valorile ${}^i\Delta H_{diz}$, pentru diverse substanțe, la diverse concentrații, iar valoarea ${}^i\Delta H_{diz\infty}$ corespunde valorii asimptotice a curbei ${}^i\Delta H_{diz}$ — concentrație (vezi figura I.16).

Scăzând ecuația (I.78) din (I.79), obținem:

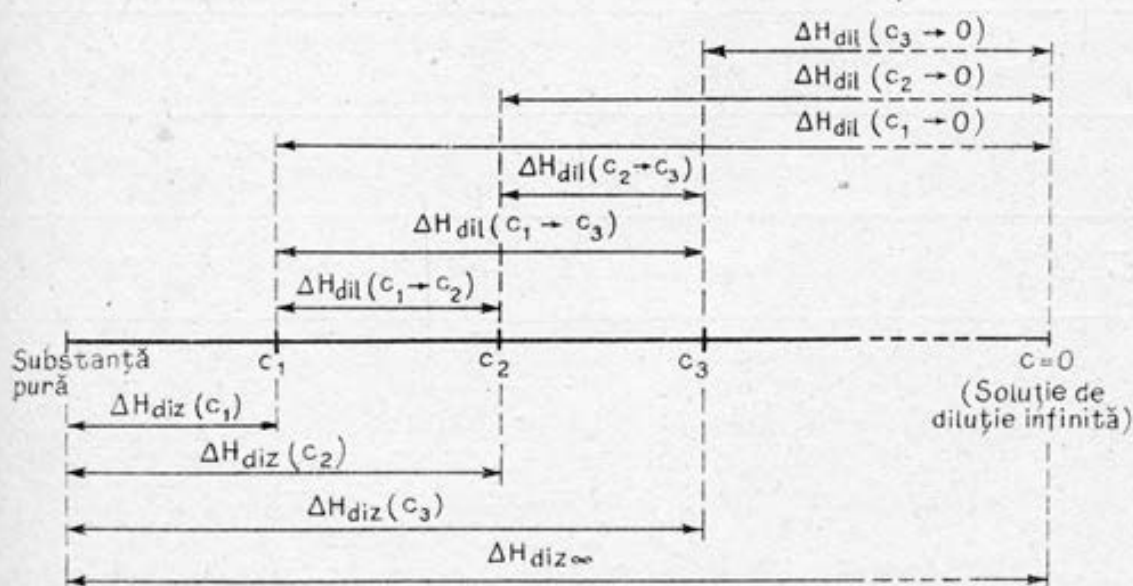


Fig. I.17. Schema semnificațiilor căldurilor de diluție și de dizolvare pentru o substanță dată (C_1, C_2, C_3, \dots sunt concentrațiile soluțiilor obținute după dizolvare)

$$\Delta H_r (\text{soluție } \infty) = \Delta H_r (\text{soluție}) + \sum v_i ({}^1\Delta H_{\text{diz}, \infty, i} - {}^1\Delta H_{\text{diz}, i}) \quad (\text{I.80})$$

adică $\Delta H_r (\text{soluție } \infty)$ se poate obține din $\Delta H_r (\text{soluție})$ determinată experimental (calorimetric) pentru soluții de concentrații finite, cunoscute c_j (de exemplu c_1, c_2, c_3, \dots) și cunoscând valoarea ${}^1\Delta H_{\text{diz}, \infty, i}$, precum și ${}^1\Delta H_{\text{diz}, i}$ care corespunde căldurii de dizolvare până la obținerea soluției de concentrația dată (c_1, c_2, c_3, \dots). De remarcat însă că diferența ${}^1\Delta H_{\text{diz}, \infty, i} - {}^1\Delta H_{\text{diz}, i}$ reprezintă tocmai căldura integrală de diluție a soluției date de concentrație c_j (adică c_1, c_2, c_3, \dots) până la o soluție de diluție infinită (adică până la $c=0$), notată cu

$${}^1\Delta H_{\text{dil}, \infty, i} (c_j) \text{ sau } {}^1\Delta H_{\text{dil}, i} (c_j \rightarrow 0) \\ ({}^1\Delta H_{\text{diz}, \infty, i} - {}^1\Delta H_{\text{diz}, i}) = {}^1\Delta H_{\text{dil}, \infty, i} (c_j) = {}^1\Delta H_{\text{dil}, i} (c_j \rightarrow 0) \quad (\text{I.81})$$

și prezentată în schema din figura (I.17). Ca urmare, ecuația (I.80) de calcul al valorii $\Delta H_r (\text{soluție } \infty)$, se va scrie simplu:

$$\Delta H_r (\text{soluție } \infty) = \Delta H_r (\text{soluție}) + \sum v_i \cdot {}^1\Delta H_{\text{dil}, \infty, i} (c_j) = \\ = \Delta H_r (\text{soluție}) + \sum v_i \cdot {}^1\Delta H_{\text{dil}, i} (c_j \rightarrow 0) \quad (\text{I.82})$$

Pentru o precizare a semnificațiilor mărimilor discutate, în tabelul I.3 se dau valorile ${}^1\Delta H_{\text{diz}}$ pentru dizolvarea NaOH(2) în apă (1), cu obținerea unor soluții de diverse concentrații, exprimate prin raportul numărului de moli n_1/n_2 sau molalitate m .

Tabelul I.3. Căldura integrală de dizolvare ${}^1\Delta H_{\text{diz}}$, kJ/mol, a NaOH(2) în apă(1), la 25°C

n_1/n_2	3	4	5	6	8	10	15	20...	∞
m	18,50	13,88	11,10	9,25	6,94	5,55	3,70	2,78...	(1/ ∞)
$-{}^1\Delta H_{\text{diz}}$, kJ/mol	28,89	34,43	37,76	39,87	41,92	42,51	42,84	42,87...	42,87

Datele din tabelul I.3 arată că la dizolvarea unui mol de NaOH în apă, pentru a obține o soluție de concentrație $c_j = n_1/n_2 = 5$ (respectiv $m = 11,10$), se degajă o cantitate de căldură de 37,76 kJ/mol, adică: ${}^1\Delta H_{\text{diz}} (c_j = 5) = -37,76$ kJ/mol. Valoarea exotermă maximă a căldurii integrale de dizolvare a NaOH în apă, adică căldura care se degajă la dizolvarea unui mol de NaOH într-o cantitate mare de apă ($n_1/n_2 = \infty$), este egală cu ${}^1\Delta H_{\text{diz}, \infty} (c_j = 5) = {}^1\Delta H_{\text{diz}(5 \rightarrow 0)} = -42,87$ kJ/mol. Conform ecuației (I.81), rezultă că la diluarea

unui volum de soluție apoasă de NaOH, de concentrație corespunzătoare raportului $n_1/n_2=5$, care conține un mol de NaOH, până la o soluție de diluție infinită (practic $c=0$) se degajă o cantitate de căldură:

$${}^i\Delta H_{dil \infty} (c_f=5) = {}^i\Delta H_{dil 0,5 \rightarrow 0} = -42,87 - (-37,76) = -5,11 \text{ (kJ/mol)}$$

De remarcat că mărimea ${}^i\Delta H_{dil}$ atinge valoarea sa maximă încă de la $n_1/n_2=20$. În general, această valoare extremă se atinge pentru $n_1/n_2=200$ pentru majoritatea substanțelor.

Semnificația mărimilor discutate se poate preciza sugestiv prin ciclul termochimic prezentat în figura I.18, pentru o reacție de tipul: $R_1 + R_2 \rightarrow P_1 + P_2$, unde R_1 și R_2 sunt reactanții, iar P_1 și P_2 — produșii de reacție. Din acest ciclu termochimic se observă că, aplicând legea lui Hess, rezultă:

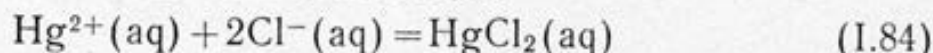
$$\Delta H_r (\text{soluție } \infty) = \Delta H_r (\text{soluție}) + \Delta H_{dil \infty} (\text{prod. de r.}) - \Delta H_{dil \infty} (\text{react.}) \quad (I.83)$$

unde: $\Delta H_r (\text{soluție})$ se determină experimental, iar $\Delta H_{dil, \infty} (\text{prod. de r.})$ și $\Delta H_{dil, \infty} (\text{react.})$ se determină experimental, sau se calculează pe baza tabelor care conțin călduri de dizolvare la diverse concentrații, pentru fiecare participant la reacție.

Lucrarea 6

Determinarea efectului termic al unei reacții cu formare de precipitat

Se va determina efectul termic al reacției:



unde simbolul $\text{Hg}^{2+}(\text{aq})$ reprezintă un mol de ioni Hg^{2+} într-o soluție apoasă de diluție infinită, iar $\text{HgCl}_2(\text{aq})$ se referă la un mol de molecule HgCl_2 nedisociat, în soluție de diluție infinită. Cum determinarea nu poate fi realizată, practic, cu soluții de dilu-

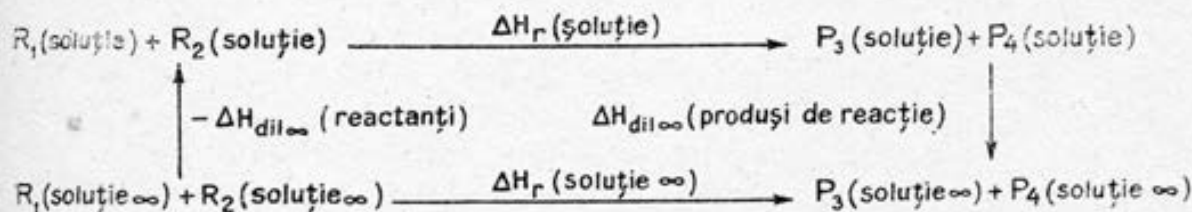
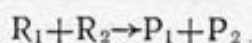
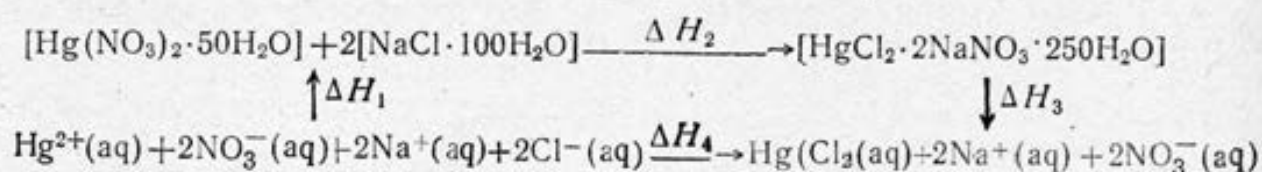


Fig. I.18. Ciclul termochimic pentru o reacție de tipul:



ție infinită și se lucrează cu soluții de concentrații finite, se poate recurge la o schemă de forma celei redată mai jos:

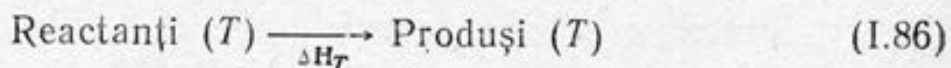


Deoarece entalpia este o funcție de stare, variația sa fiind independentă de drum, rezultă:

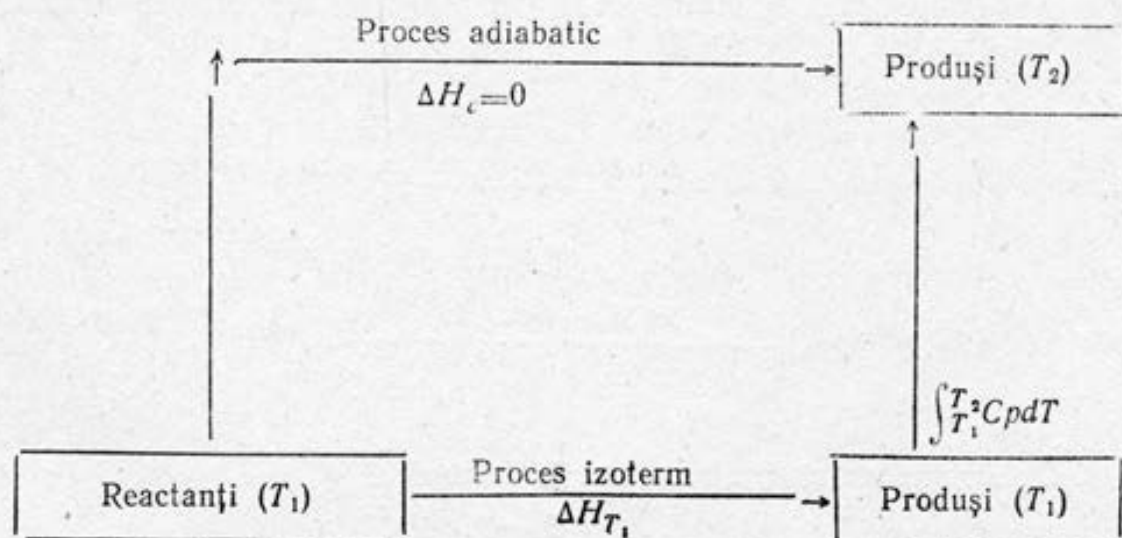
$$\Delta H_4 = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 \quad (\text{I.85})$$

Simbolul $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 50\text{H}_2\text{O}$ reprezintă o soluție care conține un mol $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ dizolvat în 50 moli H_2O . Valoarea ΔH_4 este efectul termic al reacției în soluții de diluție infinită și poate fi calculat, conform ecuației (I.85), determinând experimental valoarea ΔH_2 , care corespunde efectului termic al aceleiași reacții, dar cu utilizarea unor concentrații finite ale participanților la reacție. Mărimile ΔH_1 corespunde efectului termic de diluție infinită al reactanților (dar cu semn schimbat), iar ΔH_3 reprezintă efectul termic de diluție infinită al produșilor de reacție, aceste valori putând fi determinate experimental (vezi lucrarea «Determinarea căldurilor de dizolvare și diluție») sau calculată pe baza tabelelor de date, așa cum s-a arătat în paragraful anterior.

În cele ce urmează se prezintă metoda de determinare a valorii ΔH_2 într-un proces de concentrații finite de tipul:



unde reactanții și produșii de reacție sunt la aceeași temperatură. Reacția se poate realiza practic la presiunea de 1 atm, într-un vas Dewar care este un izolator termic excelent. Procesul calorimetric este însă adiabatic ($Q=0$) și nu izoterm ($T=\text{const}$). Relația dintre procesul adiabatic și procesul izoterm de tipul ecuației (I.86) este arătată în schema de mai jos:



Din ciclul prezentat rezultă clar că:

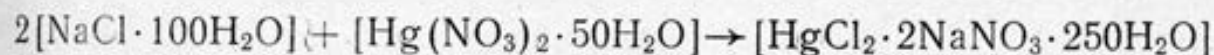
$$\Delta H_c = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} C_p \cdot dT \quad (I.87)$$

unde: ΔH_c — variația entalpiei pentru procesul calorimetric; T_1 — temperatura inițială; T_2 — temperatura finală; C_p — capacitatea calorică la presiune constantă a ansamblului calorimetric (vas de reacție și anexe plus amestecul de produși de reacție). Dar intervalul de temperatură este, în general, suficient de mic, încât valoarea C_p poate fi considerată constantă și integrala din ecuația (I.87) se poate scrie simplu: $C_p (T_2 - T_1)$. Deoarece pentru un proces adiabatic $\Delta H_c = Q = 0$, rezultă, din ecuația (I.87), că:

$$\Delta H_{T_1} = -C_p (T_2 - T_1) \quad (I.88)$$

ceea ce arată că, pentru un proces în care are loc o creștere de temperatură (proces exoterm), variația entalpiei este negativă. Valoarea C_p , necesară calculului efectului termic cu ecuația (I.88), se poate determina pe cale electrică.

Experimental, pentru realizarea reacției chimice corespunzătoare treptei 2 din schema redată mai sus:



în vasul de reacție se introduce soluție de NaCl în apă, corespunzătoare raportului $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{NaCl}} = 100/1$, adică o soluție simbolizată prin $[\text{NaCl} \cdot 100\text{H}_2\text{O}]$ (care are molalitatea $m = 0,55$), iar în fiola pentru reactantul (2), introdusă în calorimetru, se pune soluția de $[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 50\text{H}_2\text{O}]$, adică o soluție pentru care $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2} = 50/1$ (deci cu molalitatea $m = 1,11$). De menționat că, pentru a preveni hidroliza $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, substanța solidă se dizolvă într-o soluție apoasă diluată de acid azotic (obținută prin diluarea în raport de 1:10 cu apă a acidului azotic concentrat).

Conform reacției chimice, concentrațiile propuse corespund la valori ale raportului volumelor celor doi reactanți de 4:1. Pentru a asigura consumarea completă a unuia dintre reactanți, celălalt reactant se ia în exces. Astfel, dacă în vasul calorimetric se ia o cantitate strict cunoscută de clorură de sodiu de concentrația propusă, în fiola de reactant se ia o cantitate de soluție de azotat de mercur în exces (cca 2%) față de cantitatea stoechiometrică. După asamblarea instalației și pornirea agitării, se începe marcarea temperaturii din minut în minut, până se atinge o viteză constantă a variației acesteia. Se adaugă al doilea reactant, aflat în fiolă, peste reactantul din vasul de reacție, prin crearea unei suprapresiuni. Temperatura se citește în continuare până la stabilizarea sa în perioada finală.

Pentru determinarea valorii capacității calorice, C_p a ansamblului calorimetric după desfășurarea reacției, se procedează la încăl-

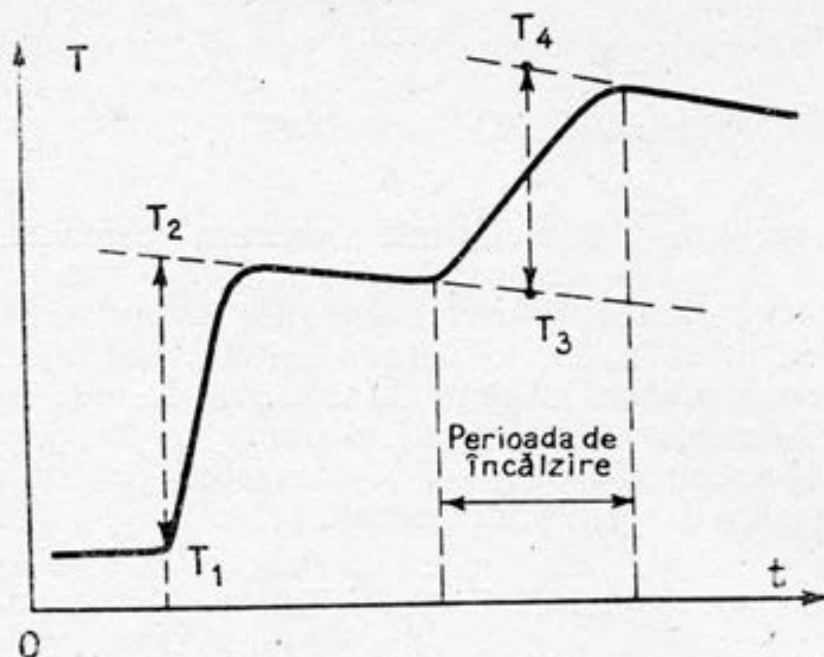


Fig. 1.19. Dependența temperatură timp pentru o reacție în soluție

zirea electrică a soluției cu ajutorul unei rezistențe de valoare R (în ohmi). Capacitatea calorică va fi calculată astfel:

$$C_p = I^2 \cdot R \cdot t / \Delta T^{et} = U \cdot I \cdot t / \Delta T^{et} = P \cdot t / \Delta T^{et} \quad (1.89)$$

unde: I — intensitatea curentului electric; V — tensiunea; t — timpul de încălzire; P — puterea; ΔT^{et} — creșterea de temperatură provocată de încălzirea electrică. Pentru determinarea valorii variației de temperatură corecte, produsă de reacție și de încălzirea electrică, se poate utiliza metoda grafică expusă mai înainte, dependența temperatură T —timp t fiind cea redată în figura 1.19, unde se specifică și modul de obținere a variațiilor de temperatură.

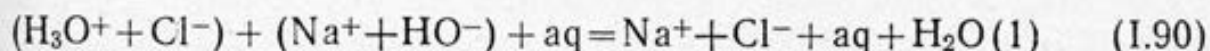
Astfel se obțin valorile $\Delta T^{et} = (T_4 - T_3)$, iar $\Delta T_r = (T_2 - T_1)$, cu care se calculează capacitatea calorică C_p . Utilizând ecuația (1.88), se calculează apoi efectul caloric al reacției (2): $\Delta H_2 = C_p \cdot \Delta T_r$, care corespunde unor concentrații finite ale soluțiilor.

Pentru a obține valoarea ΔH_4 , corespunzătoare utilizării unor soluții de diluție infinită, conform ecuației (1.82), sunt necesare căldurile de diluție infinită pentru reactanți și produși, care se pot determina experimental sau se iau din tabele. De menționat că diluarea produsului de reacție, reprezentat prin $[\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{NaNO}_3 \times 250\text{H}_2\text{O}]$ până la o diluție infinită ∞ corespunde de fapt diluării soluției $[2\text{NaNO}_3 \cdot 250\text{H}_2\text{O}]$ sau $2[\text{NaNO}_3 \cdot 125\text{H}_2\text{O}]$, deoarece diluarea substanței neionizate HgCl_2 poate fi neglijată în comparație cu aceasta.

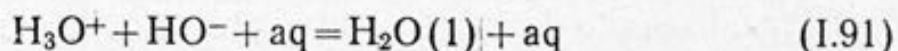
Determinarea căldurii de neutralizare

La neutralizarea unui acid cu o bază se degajă o cantitate de căldură, numită căldură de neutralizare. Valoarea acesteia, raportată la un echivalent de acid sau bază, depinde de temperatura și concentrația soluțiilor, iar pentru acizi slabi și baze slabe are valori diferite, în funcție de natura perechii acid slab—bază slabă aleasă, deoarece intervin și entalpiile de disociere ale acizilor și bazelor slabe.

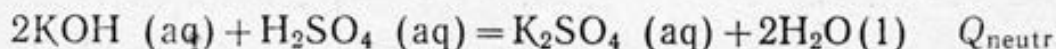
Dacă neutralizarea unui acid tare cu o bază tare se face într-o soluție foarte diluată, astfel încât acidul și baza să fie total ionizate, respectiv total disociate, la amestecarea reactanților nu vor mai interveni efecte termice legate de procesele de solvatare și diluare și valoarea căldurii de neutralizare va fi unică pentru orice pereche acid tare—bază tare. Dacă se consideră neutralizarea NaOH cu HCl în soluție apoasă foarte diluată, atunci se poate scrie reacția ionică:



unde aq reprezintă un număr mare de moli de apă, care poate fi reformată simplu:

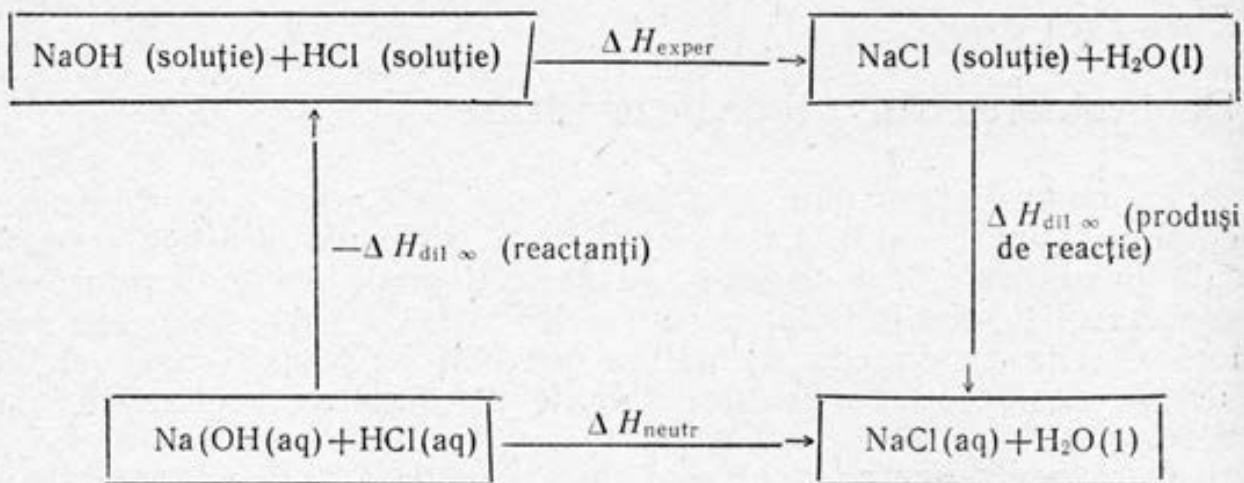


Din punct de vedere termodinamic rezultă deci că efectul termic al unei reacții de neutralizare a unui acid tare cu o bază tare, în soluție de diluție infinită, corespunde efectului termic de formare a unui mol de apă lichidă din ionii săi, fiind independent de perechea acid tare—bază tare folosită și corespunde valorii $\Delta H_{\text{neutr}} = -57,3$ kJ/mol. Se înțelege că, în timp ce pentru reacția dintre HCl și NaOH, aceasta corespunde consumării unui mol de NaOH, respectiv, unui mol de HCl, în cazul reacției:



efectul termic de neutralizare ΔH_{neutr} corespunde consumării unui mol de KOH, respectiv consumării a 1/2 moli de H_2SO_4 , adică formării unui mol de $\text{H}_2\text{O}(1)$ și deci: $\Delta H_{\text{neutr}} = Q_{\text{neutr}}/2$.

Determinarea căldurii de neutralizare se poate face calorimetric, pornind de la soluții apoase de acid și bază de concentrații finite, prin măsurarea variației de temperatură ΔT_r , care însoțește acest proces desfășurat într-un calorimetru adiabatic. Valoarea ΔH_{neutr} , ce corespunde soluției de diluție infinită, se poate apoi calcula ținând seama de ciclul termochimic aplicat cazului studiat. Astfel pentru perechea NaOH—HCl se poate scrie:



și deci:

$$\Delta H_{\text{neutr}} = \Delta H_{\text{exper}} - \Delta H_{\text{dil}, \infty} \text{ (reactanți)} + \Delta H_{\text{dil}, \infty} \text{ (produs de reacție)} \quad (1.92)$$

unde: ΔH_{exper} — căldura de neutralizare, aflată direct experimental, utilizând soluții de concentrații finite, simbolizate prin NaOH (soluție) etc.; $\Delta H_{\text{dil}, \infty} \text{ (reactanți)}$ — căldura de diluție infinită a reactanților; $\Delta H_{\text{dil}, \infty} \text{ (produși de reacție)}$ — căldura de diluție infinită a produșilor de reacție. Efectele termice ale proceselor de diluție pot fi determinate experimental sau se calculează pe baza tabelor de date.

Practic, în vasul calorimetric se introduce o soluție diluată de HCl (de exemplu 500 ml soluție HCl 0,2 molar), iar în fiola de reactant o soluție de NaOH de concentrație mai mare (de exemplu 20 ml soluție de concentrație 4 molar), volumele de soluție depinzând de capacitatea vasului. Cantitățile efective de HCl și NaOH trebuie alese în așa fel încât HCl să fie în exces față de cantitatea stoechiometrică, corespunzătoare consumării totale a NaOH. În acest caz determinările calorimetrice se vor raporta la un mol de NaOH. Desigur, se poate proceda și invers, alegând NaOH în exces (soluția de NaOH fiind în vasul de reacție de data aceasta), dar calculul se va face acum luând în considerație cantitatea de HCl consumat. Dacă se consideră cazul în care HCl s-a luat în exces, atunci efectul caloric de neutralizare, corespunzător unor concentrații finite, se calculează din căldura care se degajă în procesul studiat, la P și T constante ($Q_{P,T}$) și gradul de avansare al reacției ξ (vezi paragraful I.1.1.):

$$\Delta H_{\text{exper}} = \frac{Q_{P,T}}{\xi} = \frac{Q_{P,T}}{\Delta n_{\text{NaOH}} / \nu_{\text{NaOH}}} = \frac{Q_{P,T}}{(n_{\text{NaOH}} - n_{0\text{NaOH}}) / \nu_{\text{NaOH}}} \quad (1.93)$$

Deoarece reacția este total ireversibilă și deci cantitatea de NaOH la sfârșitul reacției este egală cu zero ($n_{\text{NaOH}} = 0$), iar $\nu_{\text{NaOH}} = -1$, ecuația (1.93) devine:

$$\Delta H_{\text{exp}} = Q_{P,T} / n_{0\text{NaOH}} = Q_{P,T} / V_{\text{NaOH}} \cdot C_{\text{NaOH}} \quad (1.94)$$

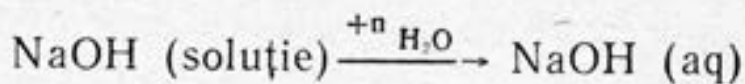
unde: C_{NaOH} — concentrația molară a NaOH; V_{NaOH} — volumul soluției.

Valoarea cantității de căldură degajată în reacție $Q_{p,T}$ este egală cu cantitatea de căldură absorbită de ansamblul calorimetric Q , a cărui capacitate calorică este egală cu C_p , creșterea de temperatură măsurată în reacția dată fiind egală cu ΔT_r . Capacitatea calorică C_p se poate afla utilizând metoda electrică, când la trecerea unui curent de intensitate I , la o tensiune U , timp de t secunde, prin rezistența aflată în vasul de reacție, se obține o creștere de temperatură egală cu ΔT^{et} , astfel încât: $C_p = U \cdot I \cdot t / \Delta T^{\text{et}}$. Deci:

$$\Delta H_{\text{exp}} = -C_p \cdot \Delta T_r / n_{0\text{NaOH}} = -(U \cdot I \cdot t / \Delta T^{\text{et}}) \cdot \Delta T_r / n_{0\text{NaOH}} \quad (\text{I.95})$$

Experimental se va măsura deci creșterea de temperatură ΔT_r , produsă de neutralizarea a $n_{0\text{NaOH}}$ moli de NaOH și apoi se va proceda la încălzirea electrică controlată a sistemului, care provoacă o creștere de temperatură egală cu ΔT^{et} . Procedeu de lucru a fost expus în detaliu în lucrarea anterioară.

Cunoscând valoarea ΔH_{exp} , se poate calcula, conform ecuației (I.92), valoarea efectului termic de neutralizare, care corespunde soluțiilor de diluție infinită, dacă se cunosc valorile căldurilor integrale de diluție ale soluțiilor de NaOH, HCl și NaCl de concentrația dată, până la soluții de diluție infinită. În tabelul I.3 se prezintă datele necesare pentru NaOH, iar un exemplu de calcul s-a expus la discutarea acestui tabel. Pe de altă parte, determinarea căldurii de diluție corespunzătoare procesului:



se poate realiza experimental, efectuând o determinare calorimetrică similară cu cea de la neutralizare, numai că în vasul de reacție se va introduce apă pură în loc de soluție de HCl. De menționat că soluția de HCl utilizată este deja destul de diluată, încât poate fi neglijată căldura sa de diluție infinită. De asemenea, soluția de NaCl obținută este destul de diluată, încât o nouă adăugare de solvent nu conduce la efecte termice importante.

Notă: Dacă se determină entalpia de reacție la neutralizarea HCl cu NH_4OH , se va obține o valoare a efectului termic de neutralizare diferită de cea obținută în cazul perechii HCl—NaOH, diferența dintre cele două valori reprezentând tocmai entalpia de disociere a NH_4OH .

A.5. CĂLDURA DE COMBUSTIE ȘI DE FORMARE. BOMBA CALORIMETRICĂ

Lucrarea 8

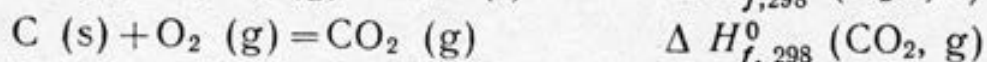
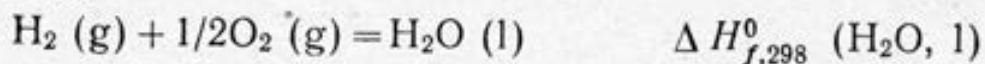
Căldura de combustie.

Determinarea căldurii de formare
a unei substanțe
din căldura sa de combustie

Scopul lucrării: determinarea experimentală a căldurii de combustie a unei substanțe organice și calcularea căldurii sale de formare din valoarea căldurii de combustie.

Aspecte teoretice

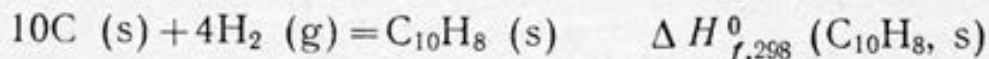
Entalpiile (căldurile) standard de formare reprezintă mărimi fundamentale în calculele termochimice, iar pentru mulți compuși, aceste valori pot fi calculate dacă se cunosc entalpia standard de combustie a compusului respectiv și entalpiile standard de formare ale CO_2 (g) și H_2O (l). Conform definiției entalpiei standard de formare a unei substanțe (vezi partea teoretică), în cazul H_2O (l) și CO_2 (g) vom avea:



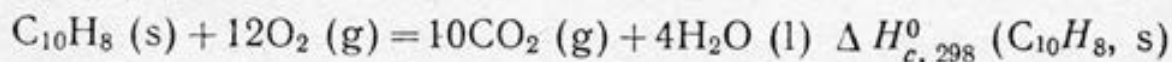
În timp ce entalpia standard de formare a unei substanțe simple, de exemplu O_2 (g), este egală cu zero:



Dacă în cazul CO_2 (g) și H_2O (l) căldurile de formare se pot determina direct, având în vedere că reacțiile de formare pot fi realizate practic, în cazul altor substanțe, reacția de formare nu poate fi realizată experimental și, ca urmare, se recurge la alte metode de determinare cum ar fi cea bazată pe determinarea căldurii de combustie. Astfel, dacă ne referim la naftalină, reacția sa de formare este:



și pentru determinarea căldurii sale de formare se recurge la determinarea căldurii de combustie. Căldura (entalpia) standard de combustie la 25°C a unui compus $\Delta H_{c,298}^0$ reprezintă cantitatea de căldură care se degajă la arderea completă a unui mol de substanță la 1 atm și 25°C și în cazul dat rezultă:



Conform ecuației de calcul al efectului termic standard al unei reacții din entalpiile de formare ale participanților la reacție (ecuația (I.11)), obținem:

$$\Delta H_{c, 298}^0(C_{10}H_8, s) = [10 \cdot \Delta H_{f, 298}^0(CO_2, g) + 4 \cdot \Delta H_{f, 298}^0(H_2O, l)] - \\ - [\Delta H_{f, 298}^0(C_{10}H_8, s) + 12 \cdot \Delta H_{f, 298}^0(O_2, g)]$$

sau:

$$\Delta H_{f, 298}^0(C_{10}H_8, s) = -\Delta H_{c, 298}^0(C_{10}H_8, s) + 10 \cdot \Delta H_{f, 298}^0(CO_2, g) + \\ + 4 \Delta H_{f, 298}^0(H_2O, l) - 12 \cdot \Delta H_{f, 298}^0(O_2, g) \quad (I.96)$$

Deci pentru determinarea căldurii de formare a naftalinei este necesar să se determine experimental căldura de combustie și să se cunoască căldurile de formare ale $CO_2(g)$ și $H_2O(l)$, căldura de formare a $O_2(g)$ fiind egală cu zero.

În principiu, metoda se poate aplica utilizând orice altă reacție în care intervine substanța a cărei căldură de formare trebuie determinată, nu numai reacția de combustie; desigur, trebuie să se determine experimental efectul termic al acestei reacții și, suplimentar, să se cunoască valorile căldurilor de formare ale celorlalți participanți la reacție.

O metodă convenabilă de determinare a căldurii de combustie este cea a bombei calorimetrice, în care substanța este arsă într-o atmosferă de oxigen comprimat, într-un vas închis numit bombă. În acest fel reacția este condusă la volum constant și căldura degajată în timpul arderii este deci egală cu variația energiei interne ΔE_c a sistemului. Căldura de combustie la presiune constantă, adică variația entalpiei sistemului ΔH_c , poate fi calculată, conform ecuației (I.15), din variația energiei interne de combustie: $\Delta H_c = \Delta E_c + RT(\sum \nu_i)^{gaze}$. În cazul reacției de ardere a naftalinei, variația numărului de moli de gaze este: $(\sum \nu_i)^{gaze} = (10 + 4) - (12) = -2$.

Aparatura și modul de lucru

Căldura de combustie a unei substanțe solide sau lichide se determină experimental cu ajutorul unui calorimetru neizoterm de tip special (bomba calorimetrică), descris la prezentarea diferitelor tipuri de calorimetre (vezi figurile I.6 și I.7).

Primul scop al determinării practice este obținerea capacității calorice a ansamblului calorimetric C. Valoarea capacității calorice se poate determina prin arderea unei substanțe cu căldură de combustie strict cunoscută, ca de exemplu acidul benzoic. Se comprimă sub formă de pastilă o cantitate de cca 1 g de acid benzoic, având grijă ca la pastilare să se introducă un fir de fier, cântărit, care va face contactul între cei doi electrozi. Se așază pastila în creuzetul de cuarț (sau alt material rezistent termic) din interiorul bombei și se leagă capetele firului de fier de electrozii ce trec prin capacul bombei. Se introduce în bombă o cantitate de 2 ml apă și se assemblează. Se introduce apoi în bombă oxigen la presiunea de 20–30 atm și bomba astfel pregătită se așază în vasul calorimetric în

care se găsește un volum exact măsurat de apă distilată, ales astfel încât să acopere complet bomba (de exemplu 2 300 ml). Temperatura inițială a apei din vasul calorimetric se potrivește la 25°C.

Deoarece în timpul combustiei temperatura crește, pentru a micșora schimbul de căldură între calorimetru și mediul exterior, se fixează temperatura apei din mantaua exterioară la o valoare mai mare cu cca 2 grade decât cea din vasul calorimetric. De menționat că aparatele moderne (vezi calorimetrul cu manta adiabatică tip OQ-203 LABOR MIM—Ungaria și calorimetrul tip KL-10 Precyzia — Polonia) sunt prevăzute cu sisteme automate de realizare a adiabaticității. Se face legătura electrică a bombei cu instalația de aprindere, se pun capacul exterior al calorimetrului prin care trece termometrul Beckmann (așezat la partea inferioară a scalei) și agitatorul pentru apa din calorimetru. Desigur că aparatele moderne sunt prevăzute cu termistor (în locul termometrului Beckmann). Se pornește agitarea și se începe citirea temperaturii din minut în minut, până se obține o dependență liniară (cca 10 min). În acest moment se face contactul electric de aprindere, apăsând pe butonul corespunzător de la tabloul de comandă. Ca urmare a scântei produse, substanța începe să ardă. Se degajă o cantitate mare de căldură, care se transmite, practic, instantaneu prin pereții bombei, apei din calorimetru. În acest fel instrumentul de măsurare a temperaturii înregistrează o creștere bruscă de temperatură. Temperatura atinge o valoare maximă, după care scade lent prin schimb cu mediul exterior, alături curbei fiind cea din figura I.20. Bomba calorimetrică se scoate apoi din vasul calorimetric, se deschide orificiul de evacuare a gazelor și, în final, se demontează. Soluția din interiorul bombei se aduce într-un pahar de titrare și cantitatea de

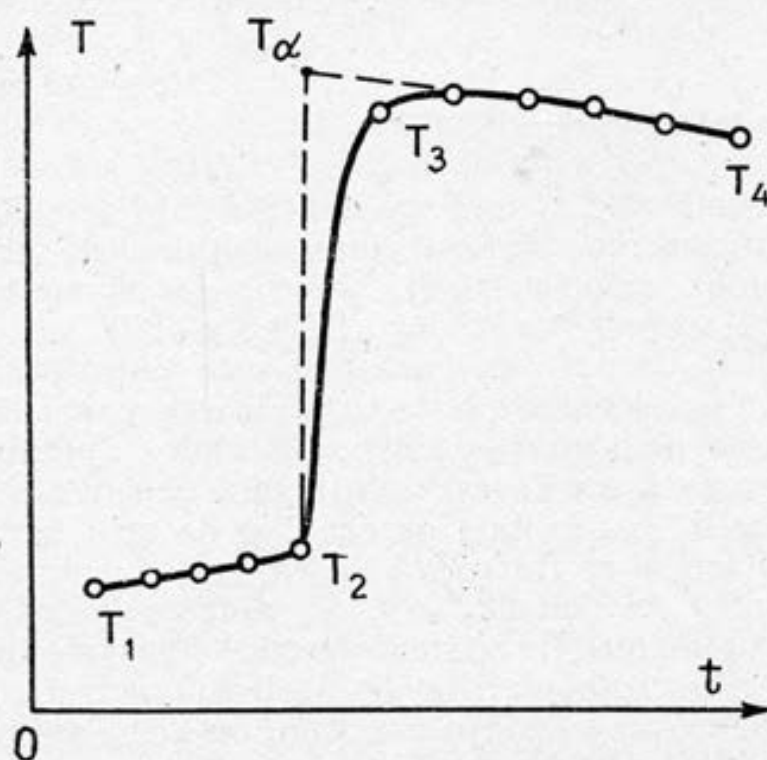


Fig. I.20. O curbă tipică temperatură—timp pentru combustie

HNO_3 (format din azotul din aer prezent în bombă) se află prin titrare cu soluție de 0,01 n NaOH. Cantitatea de fir nearsă se cântărește și prin diferență se află cantitatea de fir care a ars.

Creșterea de temperatură ΔT^{et} se află prin extrapolarea ultimei părți a graficului până la punctul T_a , citind apoi înălțimea $T_a - T_2$. Această creștere de temperatură a ansamblului calorimetric se face pe seama căldurii degajate la arderea acidului benzoic, a fierului de fier și la formarea HNO_3 în soluție și este egală cu:

$$Q_{\text{ced}} = n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}} \cdot \Delta H_c(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) + n_{\text{Fe}} \cdot \Delta H_c(\text{Fe}) + n_{\text{HNO}_3} \times \Delta H_f(\text{HNO}_3) \quad (1.97)$$

unde prin n s-a notat numărul de moli corespunzători, iar căldurile molare de combustie sunt: $\Delta H_c(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = -3,227 \cdot 10^6 \text{ J/mol}$; $\Delta H_c(\text{Fe}) = -3,719 \cdot 10^5 \text{ J/mol}$ și $\Delta H_f(\text{HNO}_3, \text{ soluție}) = -5,768 \times 10^4 \text{ J/mol}$.

Căldura absorbită de ansamblul calorimetric ($Q_{\text{abs}} = C \cdot \Delta T^{\text{et}}$) este egală, dar de semn contrar, cu căldura degajată în reacție, ceea ce permite calculul capacității calorice:

$$C = (3,227 \cdot 10^6 \cdot n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}} + 3,719 \cdot 10^5 \cdot n_{\text{Fe}} + 5,768 \cdot 10^4 \cdot n_{\text{HNO}_3}) / \Delta T^{\text{et}} \quad (1.98)$$

și se va exprima în J/grad.

Pentru determinarea experimentală a căldurii de combustie a naftalinei se va proceda, practic, exact ca la determinarea capacității calorice C , numai că, în loc de acid benzoic, se va utiliza naftalină, iar creșterea de temperatură înregistrată va fi egală cu ΔT . În acest caz căldura cedată prin combustie va fi egală cu:

$$Q'_{\text{ced}} = n_{\text{C}_{10}\text{H}_8} \cdot \Delta H_c(\text{C}_{10}\text{H}_8) + n'_{\text{Fe}} \cdot \Delta H_c(\text{Fe}) + n'_{\text{HNO}_3} \cdot \Delta H_f(\text{HNO}_3)$$

Căldura absorbită de ansamblul calorimetric cu capacitatea calorică C (determinată prin experiența anterioară) pentru a-și mări temperatura cu valoarea ΔT , va avea aceeași valoare, dar de semn contrar, adică:

$$Q'_{\text{abs}} = C \cdot \Delta T = -Q'_{\text{ced}}$$

Din ultimele ecuații rezultă că valoarea căldurii de combustie a naftalinei se poate calcula astfel:

$$\Delta H_c(\text{C}_{10}\text{H}_8) = \frac{-C \cdot \Delta T - n'_{\text{Fe}} \cdot \Delta H_c(\text{Fe}) - n'_{\text{HNO}_3} \cdot \Delta H_f(\text{HNO}_3)}{n_{\text{C}_{10}\text{H}_8}} \quad (1.99)$$

ceea ce presupune măsurarea experimentală a creșterii de temperatură produse de arderea unei cantități cunoscute de naftalină și, de asemenea, creșterea de temperatură produsă de o substanță etalon, în aceleași condiții experimentale. Cunoscând căldura de combustie a naftalinei, se poate calcula acum căldura sa de formare, utilizând ecuația (1.96), în care se cunosc căldurile de formare ale

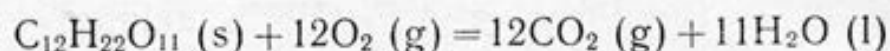
celorlalți participanți la reacție: ΔH_f^0 (CO_2, g) = $-3,963 \cdot 10^5$ J/mol, iar ΔH_f^0 ($\text{H}_2\text{O}, \text{l}$) = $-2,859 \cdot 10^5$ J/mol.

Notă: Numărul de moli de HNO_3 format este foarte mic, încît, în mod obișnuit, contribuția acestui termen se neglijează.

Sugestii pentru alte lucrări

1. Determinarea căldurii de combustie se poate realiza pentru o gamă mare de substanțe, incluzând combustibili, alimente etc.

2. Utilizând metoda expusă în cazul naftalinei, se poate determina căldura de formare a zaharozei. În acest caz reacția de combustie:



nu este însoțită de o variație a numărului de moli de gaz și $\Delta H_c \equiv \Delta E_c$.

B. Efectul termic și concentrația. Titarea termometrică și entalpică

B.1. ASPECTE CANTITATIVE ALE RELAȚIEI EFECT TERMIC—CONCENTRAȚIE

Să considerăm că reacția: $v_1\text{R}_1 + v_2\text{R}_2 = v_3\text{P}_3$, în care componenții R_1 și R_2 reacționează pentru a forma produsul de reacție P_3 , este totală și este însoțită de degajare (sau absorbție) de căldură care produce o creștere (sau scădere) de temperatură ΔT în vasul de reacție. Dacă ΔH_r corespunde consumării unui mol din reactantul R_1 care urmează să fie dozat, atunci cantitatea de căldură totală Q cedată (sau absorbită), corespunzătoare la cei n_1 moli reacționați, va fi:

$$Q = n_1 \cdot \Delta H_r \quad (\text{I.100})$$

și este egală cu cantitatea de căldură preluată (sau cedată) de către sistemul calorimetric în care are loc reacția. Aceasta din urmă este egală cu:

$$Q = C \cdot \Delta T = C (T - T_0) \quad (\text{I.101})$$

unde: C — capacitatea calorică a sistemului calorimetric; T_0 — temperatura inițială a sistemului calorimetric; T — temperatura sistemului calorimetric după reacționarea celor n_1 moli. Din relațiile de mai sus rezultă:

$$n_1 = C \cdot \Delta T / \Delta H_r = C (T - T_0) / \Delta H_r \quad (\text{I.102})$$

Dacă concentrația soluției titrantului (R_2) este mult mai mare decât concentrația soluției substanței ce trebuie dozată (R_1), atunci volumul de reactiv introdus în vasul de reacție este mic, în comparație cu volumul soluției din vas și capacitatea calorică a sistemului calorimetric este, practic, constantă. Efectul caloric ΔH_r poate fi admis, de asemenea, ca fiind constant, dacă variația temperaturii nu este prea mare. Ca urmare, ecuația (I.102) se poate scrie, după împărțire la volumul soluției V din vas, sub forma:

$$n_1/V = C \cdot \Delta T / \Delta H_r \cdot V = K \cdot \Delta T \quad (\text{I.103})$$

unde:

$$C / \Delta H_r \cdot V = K = \text{const} \quad (\text{I.104})$$

Deci concentrația molară a componentului de dozat $C_m = n_1/V$, se poate determina din variația de temperatură înregistrată:

$$C_m = K \cdot \Delta T \quad (\text{I.105})$$

Capacitatea calorică a sistemului calorimetric C se poate determina experimental, efectuând în calorimetrul dat analiza unei reacții pentru care se cunoaște valoarea ΔH_r (de exemplu reacția acid tare—bază tare). Dacă se obține valoarea capacității calorice C , iar pentru reacția de studiat este cunoscută valoarea ΔH_r , atunci, măsurând experimental valoarea ΔT , se calculează concentrația molară a substanței de dozat, utilizând ecuația (I.103). Corelația dintre variația de temperatură ΔT înregistrată experimental și concentrația molară a componentului de dozat C_m poate fi stabilită pe baza analizei soluției componentului dat la diferite concentrații cunoscute. Această tehnică de determinare a concentrației substanței de dozat din măsurători ale variației de temperatură ΔT , provocată de reacția care are loc între substanța de dozat și reactiv, este cunoscută sub denumirea de titrare entalpimetrică. De menționat că adăugarea reactivului R_2 , se face deodată, cantitatea sa fiind aleasă în exces față de cantitatea stoechiometrică.

Pe de altă parte, reactivul R_2 poate fi adăugat treptat sau continuu peste soluția substanței de dozat R_1 , astfel încât va avea loc o variație continuă sau în trepte a temperaturii sistemului până când R_2 este în exces, moment în care temperatura se va stabiliza. Această stabilizare marchează punctul final al reacției care corespunde consumării unei anumite cantități de reactiv R_2 , din care se poate calcula valoarea concentrației substanței R_1 . În acest caz tehnica folosită corespunde titrării termometrice, în care temperatura fluidului titrat este folosită pentru a determina punctul final al titrării. Relația (I.102) se poate scrie în acest caz sub forma:

$$T = T_0 + n_1 \cdot \Delta H_r / C \quad (\text{I.106})$$

Dacă temperatura inițială în vasul de reacție este T_0 , pe măsură ce se adaugă reactivul R_2 , temperatura T variază (crește sau scade), datorită consumării substanței de dozat R_1 , adică a variației numărului de moli n_1 . Aceasta corespunde adăugării unui număr corespun-

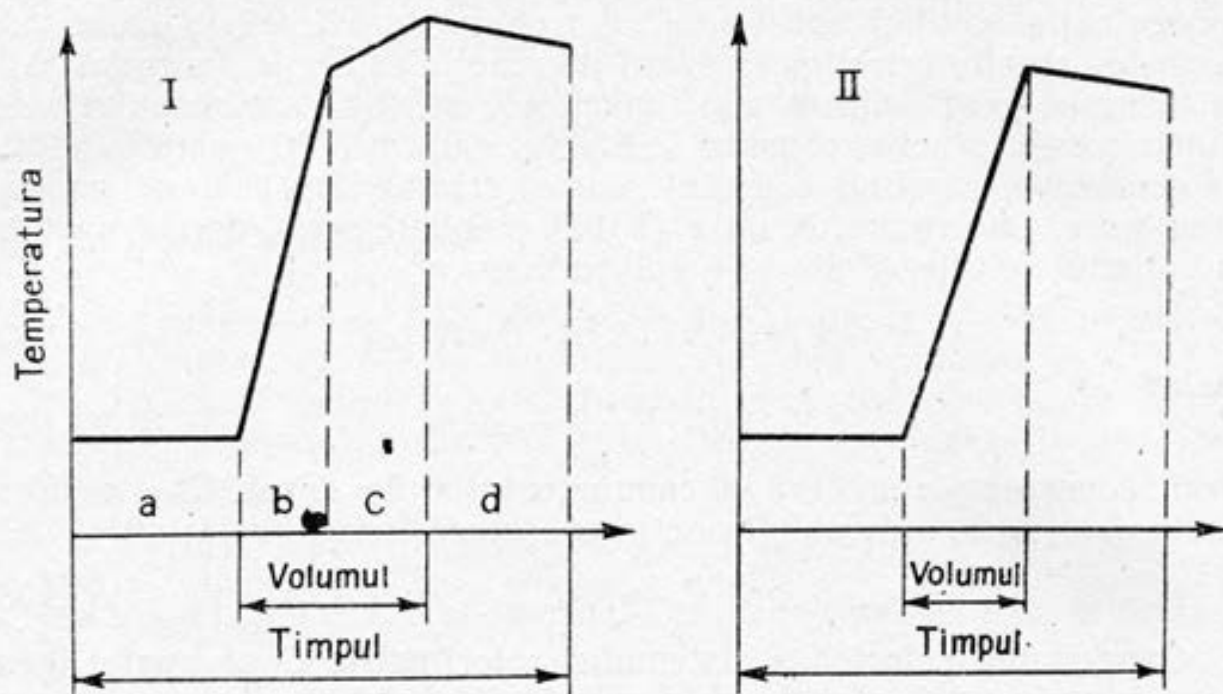


Fig. 1.21. Formele idealizate ale curbelor de titrare termometrică (I) și entalpică (II) în cazul unei reacții exoterme: *a*—perioada inițială fără adăugare de titrant; *b*—perioada de reacție cu adăugare de titrant; *c*—perioada titrantului în exces, cu adăugare de titrant; *d*—perioada posttitrare, fără adăugare de titrant

punzător de moli n_2 , respectiv a unui volum dat V_t de reactiv (titrant), adică ecuația (I.106) se poate reformula:

$$T = T_0 + k \cdot V_t \quad (\text{I.107})$$

unde k este o valoare ce include constantele de transformare corespunzătoare. Deci pe măsură ce reactantul R_1 se consumă, adică volumul de titrant adăugat crește, temperatura sistemului crește (sau scade) până la atingerea punctului de echivalență.

În figura 1.21 se prezintă forma idealizată a curbelor de titrare în cazul titrării termometrice și entalpice pentru o reacție exotermă. Prin adăugarea continuă sau în trepte a titrantului, temperatura crește, obținându-se o inflexiune netă a curbei de titrare între perioada de reacție (*b*) și perioada de titrare în exces (*c*), ce marchează punctul final al titrării în metoda titrării termometrice (I). În titrarea entalpică (II) cantitatea de titrant în exces trebuie să fie adăugată rapid, astfel încât să se obțină o variație bruscă a temperaturii, care să corespundă unui efect termic real. În determinările termometrice și entalpice variația de temperatură ΔT trebuie să fie datorată doar reacției chimice considerate. Dar, alături de procesul chimic, intervin și procese de diluare, care produc, de asemenea, o variație de temperatură ΔT_{dil} , astfel încât variația totală a temperaturii înregistrate este:

$$\Delta T_{total} = \Delta T + \Delta T_{dil} \quad (\text{I.108})$$

Ca urmare, dependența concentrației de valoarea variației de temperatură se scrie astfel:

$$C_m = K (\Delta T_{\text{total}} - \Delta T_{\text{dil}}) = K \cdot \Delta T_{\text{total}} - K \cdot \Delta T_{\text{dil}} \quad (\text{I.109})$$

Notând $K \cdot \Delta T_{\text{dil}} = B$, rezultă:

$$C_m = K \cdot \Delta T_{\text{total}} - B \quad (\text{I.110})$$

deci o dependență liniară a concentrației de variația totală a temperaturii ΔT_{total} , liniaritate care se păstrează atâta timp, cât modificarea temperaturii soluției de analizat, datorită diluării, rămâne constantă. Din ecuația (I.109) rezultă că:

$$\Delta T_{\text{total}} = (C_m/K) + \Delta T_{\text{dil}} \quad (\text{I.111})$$

astfel încât reprezentând grafic variația de temperatură ΔT_{total} , pentru soluții de concentrații cunoscute, în funcție de concentrație, se obține dreapta de etalonare (figura I.22). Din extrapolarea acestei drepte pentru $C_m = 0$ se obține valoarea ΔT_{dil} . Desigur că, în cazul în care valoarea căldurii de diluare este nulă, dreapta $\Delta T_{\text{total}} - C_m$ trece prin origine. Căldurile de diluare pot fi compensate pe cale chimică sau prin tehnica de măsurare. Astfel, o metodă des utilizată este compensarea căldurii de diluție prin metoda diferenței, care constă în adăugarea de reactiv, atât la soluția probei de analizat, cât și la proba «oarbă», cu o compoziție identică cu a soluției probei de studiat, exceptând însă componentul ce urmează să fie determinat.

Tittrarea entalpică constă în adăugarea bruscă la soluția de analizat a unei cantități de reactant în exces și măsurarea variației de temperatură care însoțește reacția reactivului cu componentul de analizat. Dacă se trasează un grafic de calibrare cu ajutorul unor soluții de concentrații cunoscute, atunci, după adăugarea reactantului în soluția de concentrație necunoscută și măsurarea variației de temperatură a acestei soluții, din graficul de calibrare, se poate determina concentrația componentului studiat. Esența metodei en-

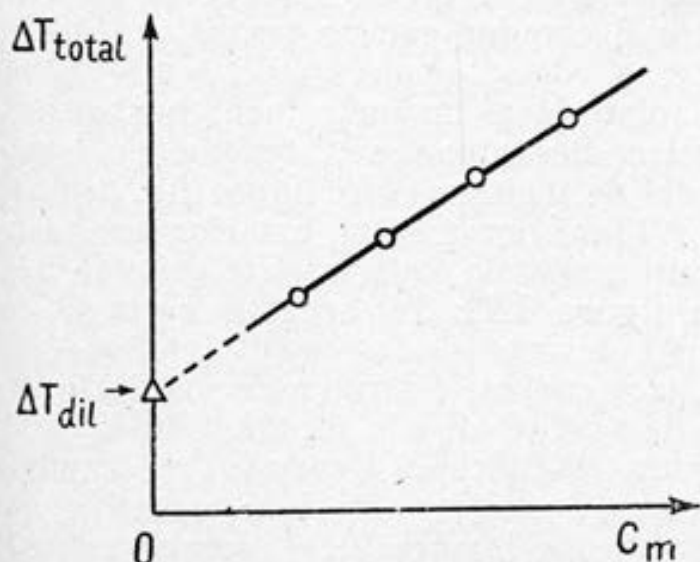


Fig. I.22. Grăfic de etalonare variație de temperatură—concentrație

talpimetrice de determinare a concentrației constă deci în măsurarea variației de temperatură ΔT (sau a unor mărimi proporționale cu aceasta), provocată de o reacție termică dintre substanța de analizat și reactiv, acesta fiind ales în așa fel încât reacția să decurgă într-un singur sens și să fie însoțită de un efect termic suficient de mare. Pentru analiza entalpică pot fi utilizate reacții cu formare de complecși, reacții redox, reacții cu formare de precipitat, reacții de hidratare, procese de chemosorbție, precum și reacții de adiție, polimerizare etc.

În general, ecuația de dependență a concentrației componentului studiat de variația de temperatură a soluției test este de formă polinomială:

$$C_m = A_2 \cdot x^2 + A_1 \cdot x + A_0 \quad (\text{I.112})$$

unde cu x s-a notat variația de temperatură ΔT sau orice altă mărime care variază proporțional cu ΔT . Ecuația (I.112) este valabilă într-un anumit domeniu de concentrație. În majoritatea cazurilor însă valoarea coeficientului de regresie de ordinul II, A_2 este foarte mică și, practic, $A_2 = 0$. Ca urmare, ecuația (I.112) se scrie simplu:

$$C_m = A_1 \cdot x + A_0 \quad (\text{I.113})$$

În condițiile actuale de dezvoltare a electronicii, variația de temperatură poate fi măsurată exact cu termometre electrice, iar utilizarea calculatoarelor dă posibilitatea automatizării complete a măsurătorilor și a aprecierii rezultatelor.

B.2. APARATURA UTILIZATĂ PENTRU TITRAREA TERMOMETRICĂ ȘI ENTALPICĂ

Precizia măsurătorilor în titrarea termometrică și entalpică este dependentă de exactitatea măsurării temperaturii și a variației de temperatură, precum și a evaluării prin calcul a datelor obținute în timpul măsurătorii. Titrarea termometrică se poate face utilizând un calorimetru adiabatic obișnuit (vezi figura I.4), reactivul adăugându-se dintr-o fiolă ca cea prezentată în figura I.5. Senzorul de temperatură poate fi un termometru Beckmann sau un termistor. Pentru titrarea entalpică se pot utiliza, de asemenea, un calorimetru adiabatic obișnuit (cu pereți izolatori) și un instrument pentru măsurarea valorii ΔT (termometru Beckmann sau termistor), reactantul fiind introdus într-o pipetă de imersie (vezi figura I.5, *c* și *d*). Compensarea schimbului de căldură cu mediul exterior se poate face însă mai bine, dacă se utilizează un calorimetru adiabatic cu manta izotermă, prezentat în figura I.23. În această variantă se introduce o cantitate din soluția de analizat în vasul interior 4 și aceeași cantitate în mantaua izotermă 1. Se introduce o pipetă de imersie 2 cu reactiv în vasul de reacție și altă pipetă 3 în lichidul din mantaua 1. După realizarea echilibrului termic al sistemului, se adaugă reactiv, atât în vasul de reacție, cât și în manta și, ca urmare, se produce aceeași variație de temperatură, ceea ce asigură

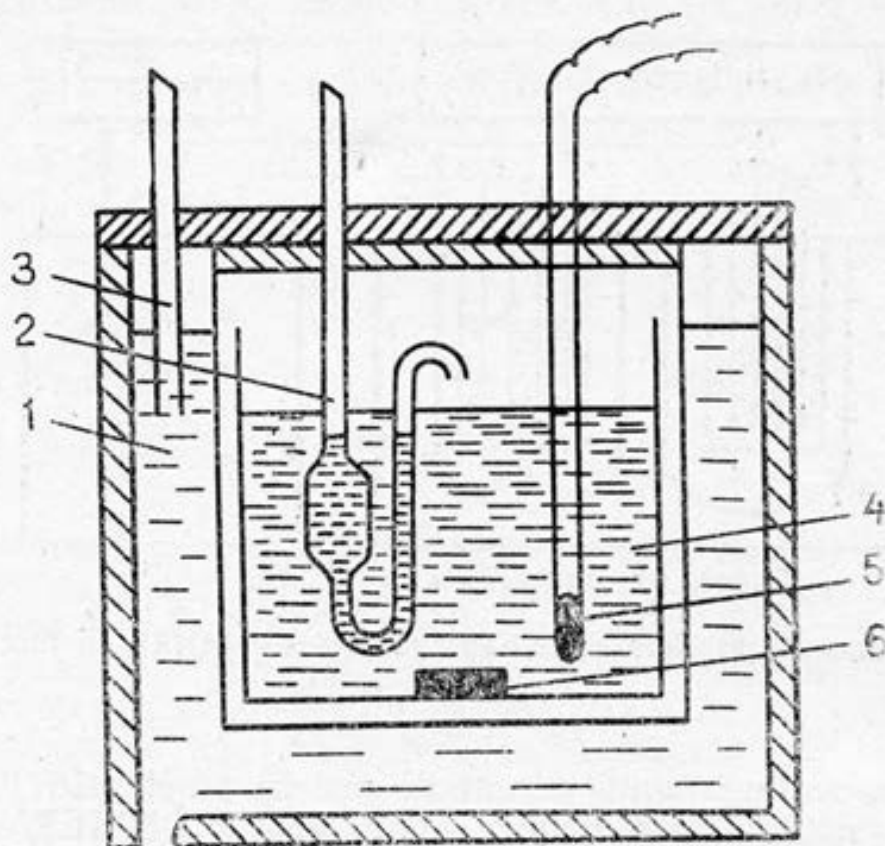


Fig. 1.23. Calorimetru adiabetic cu manta izotermă: 1 — manta izotermă; 2 — pipetă de imersie (cu reactiv); 3 — pipetă cu reactiv; 4 — vas cu soluție de analizat; 5 — termistor (sau termometru Beckmann); 6 — agitator magnetic

ca schimbul de căldură al vasului de reacție cu mediul exterior să fie, practic, egal cu zero. Variația de temperatură măsurată ΔT va fi proporțională cu cantitatea de substanță din soluția de analizat.

Dacă determinările experimentale se fac cu calorimetre diferențiale cu funcționare manuală sau cu control automat și asistate de calculator, precizia determinărilor termometrice crește mult. Din acest gen de aparate amintim seria instrumentelor DITHERMANAL, produse de firma VASKUT și exportate prin METRIMPEX — Budapesta. Sistemul DITHERMANAL este prevăzut cu analizori termometrice de precizie, utilizează principiul măsurării diferențiale a temperaturii și operează manual sau automat. Variația de temperatură a soluției probei de analizat este măsurată în funcție de temperatura unei soluții de referință, menținută la o temperatură constantă. Cele două celule (de măsură și de referință) sunt conectate în opoziție într-o punte de măsură și astfel pot fi reduse la minimum variațiile de temperatură ce intervin prin schimb de căldură cu mediul exterior și prin agitare. Măsurarea temperaturii se realizează cu termistoare, etalonate pe domeniul de temperatură de $23 \pm 3^\circ\text{C}$, care sunt cuplate la o punte de măsură. Diferența de voltaj care apare la terminalul punții este proporțională cu variația de temperatură și este monitorizată pe un voltmetru digital. Adăugarea reactivului din pipeta specială, imersată în vasul de reacție,

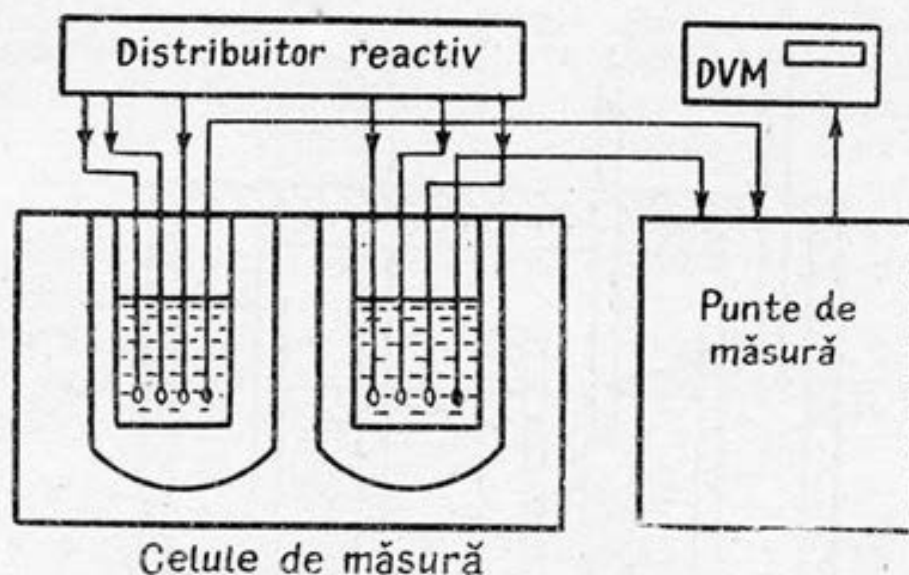


Fig. 1.24. Schema de principiu a unui aparat DITHERMANAL cu funcționare manuală

se face prin suflarea unui curent de aer în pipetă. În figura 1.24 se prezintă schema de principiu a unui aparat DITHERMANAL cu funcționare manuală.

Variantele noi ale aparatului DITHERMANAL sunt prevăzute cu o unitate automată de comandă și de evaluare, când corectarea erorilor cauzate de schimbul de căldură cu mediul se face cu ajutorul calculatorului, pe baza unui program adecvat. Calcularea rezultatului se face prin intermediul unei tehnici digitale și este prezentat direct pe ecranul monitorului, putând fi înregistrat și pe o imprimantă conectată la sistem. În figura 1.25 este prezentată schema de principiu a unor aparate automate DITHERMANAL OD 503/35 care conține o parte de măsurare a variației de temperatură și o parte de control și evaluare.

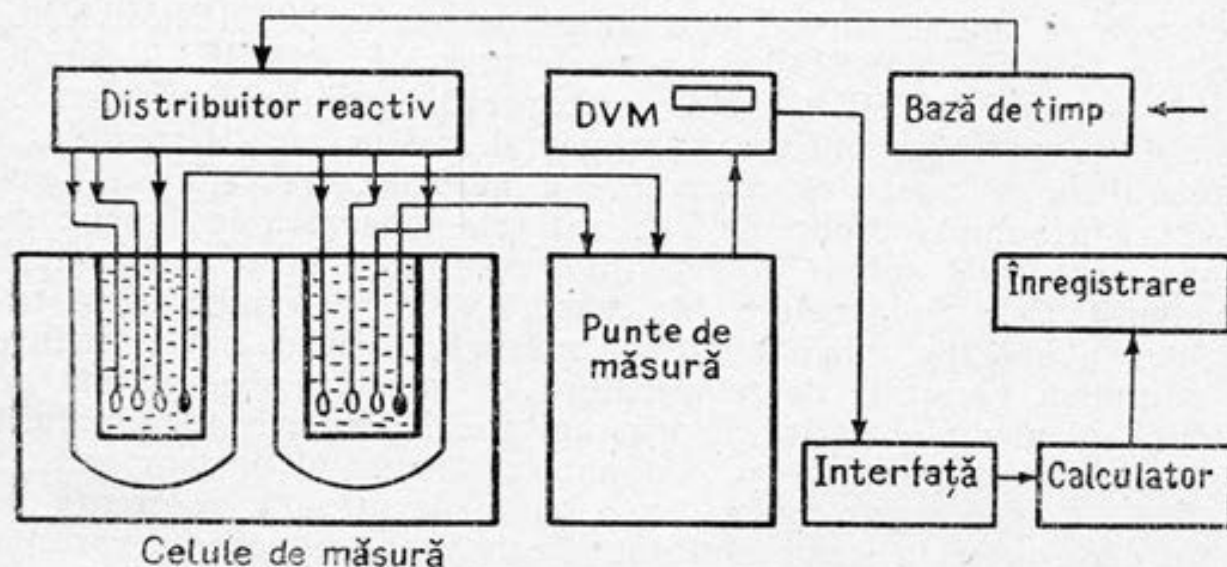


Fig. 1.25. Schema de principiu a unui instrument DITHERMANAL cu unitate automată de comandă și evaluare

De menționat că aparatul DITHERMANAL poate fi utilizat și pentru determinarea unor efecte termice ale unor procese de amestecare, după o etalonare prealabilă, în vederea evaluării capacității calorice a sistemului. De asemenea, utilizând anexa CALORIMAT, se poate adapta sistemul de evaluare al instrumentului și pentru analiza datelor furnizate de combustia unei substanțe în bomba calorimetrică.

Lucrarea 9

Titrarea termometrică a HCl cu NaOH

Scopul lucrării este determinarea concentrației HCl cu NaOH, metodă ce se poate folosi pentru orice pereche acid tare—bază tare. Metoda are la bază creșterea marcantă de temperatură, care însoțește reacția dintre HCl și NaOH, datorită efectului caloric puternic exoterm $\Delta H_r = -57,4$ kJ/mol apă formată. Căldura degajată la adăugarea treptată a NaOH, de concentrație cunoscută, la soluția de HCl, de concentrație ce urmează să fie determinată, produce o creștere de temperatură a soluției. Urmărind creșterea temperaturii soluției de acid clorhidric, pe măsura adăugării unui volum V_t de hidroxid de sodiu, conform ecuației (I.107), se poate deduce volumul de echivalență V_e , din care se poate calcula concentrația HCl în soluția studiată (figura I.26).

Experimental, reacția de titrare termometrică se realizează într-un calorimetru adiabatic obișnuit, cu adăugarea reactivului dintr-o biuretă, termostată la temperatura soluției din vasul calorimetric. Variația valorii temperaturii din vasul de reacție se poate urmări cu un termometru Beckmann sau cu un termistor, montat într-o punte Wheatstone, alimentată în curent continuu, stabilizat (cca 5V).

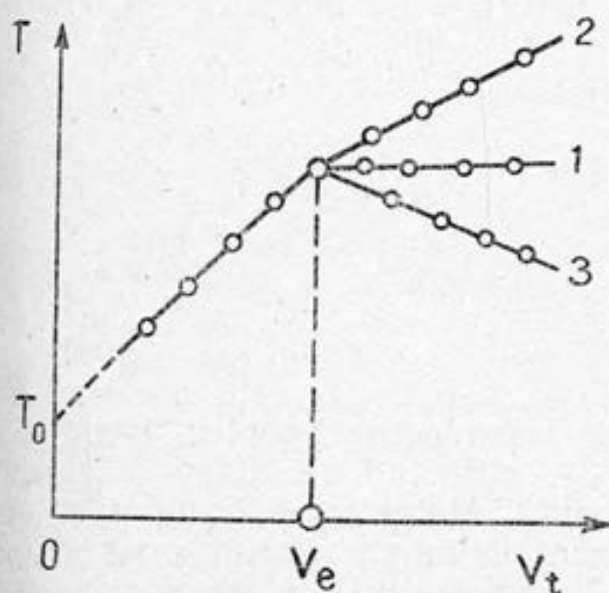


Fig. I.26. Curba de titrare termometrică pentru reacția acid tare—bază tare: 1 — forma idealizată; 2 — în prezența unui efect termic datorat diluării NaOH; 3 — în prezența schimbului de căldură cu mediul exterior

În vasul calorimetric se introduce un volum V_x din soluția de HCl, a cărei concentrație C_x trebuie determinată, se assemblează calorimetrul și se pornește agitarea, așteptând un timp de cca cinci minute realizarea echilibrului termic al sistemului; în acest moment se notează temperatura T_0 a sistemului. Se adaugă NaOH (cca 1 cm^3) din biureta termostată și se așteaptă cca un minut până se reechilibrează termic sistemul, când se citește o valoare mai mare a temperaturii T . Se continuă operația de adăugare a NaOH până ce temperatura din vasul de reacție începe să se stabilizeze la o valoare constantă, ceea ce ar corespunde dependenței de tipul 1, prezentată în figura 1.26. În cazurile 2 și 3 din figura 1.26, se continuă adăugarea lui NaOH până când temperatura variază liniar. Dacă se utilizează un termistor ca sensor de temperatură, se procedează la echilibrarea punții Wheatstone, înainte de adăugarea titrantului, când se citește o diviziune φ_0 pe aparatul de măsură care funcționează ca instrument de «zero». După fiecare adăugare de NaOH rezistența termistorului va varia, datorită creșterii de temperatură și, ca urmare, puntea se dezechilibrează, instrumentul de măsură indicând diviziunea φ , proporțională cu valoarea temperaturii: $T : \varphi = a \cdot T$. Ecuația (I.107) se poate scrie deci sub forma:

$$\varphi = \varphi_0 + k \cdot V_t \quad (\text{I.114})$$

și curba de titrare se reprezintă în coordonate $\varphi - V_t$. Calcularea concentrației acidului clorhidric C_x se face cunoscând valoarea volumului de NaOH, V_e , obținută din reprezentarea $T - V_t$ sau $\varphi - V_t$, necesar pentru neutralizarea acidului din soluția analizată, al cărui volum este V_x . Deci:

$$C_x = V_e \cdot C_t / V_x \quad (\text{I.115})$$

unde C_x este concentrația NaOH. Se înțelege că V_x și V_e , respectiv C_x și C_t , se exprimă în aceleași unități (de exemplu volumul în litri și concentrația în mol/l).

Observație: Volumul de titrant adăugat trebuie să fie mult mai mic decât al soluției de analizat, pentru a nu modifica capacitatea calorică a sistemului.

Lucrarea 10

Titrarea termometrică a $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ cu $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Reacția dintre $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ și $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ este exotermă și permite utilizarea metodei titrării termometrice pentru determinarea concentrației $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, utilizând ca titrant o soluție de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ de concentrație cunoscută. Metodica determinărilor experimentale și calculele sunt prezentate în paragraful anterior, referitor la sistemul HCl—NaOH. În acest caz este necesar ca am-

bele soluții (soluția de $K_2Cr_2O_7$ și soluția de $(NH_4)_2 Fe(SO_4)_2$) să aibă aceeași cantitate de H_2SO_4 , deoarece, în caz contrar, căldura care apare la diluarea acidului sulfuric poate masca într-o oarecare măsură sfârșitul reacției.

Lucrarea 11

Titlarea termometrică a Zn^{2+} cu tartrat disodic

La titrarea ionilor de Zn^{2+} cu tartrat disodic se obține o creștere a temperaturii, această creștere având loc însă în două etape distincte, corespunzătoare formării combinațiilor complexe corespunzătoare.

Lucrarea 12

Analiza unui amestec de Ca^{2+} și Mg^{2+} prin titrare termometrică

Metoda titrării termometrice se poate aplica și la analiza unui amestec de componenți, prin titrare cu același reactant, cu condiția ca valorile căldurilor de reacție corespunzătoare să fie de semn contrar. Astfel un amestec de Ca^{2+} și Mg^{2+} poate fi titrat termometric cu Complexon III, întrucât reacția de complexare pentru calciu este exotermă, iar cea pentru magneziu — endotermă.

Lucrarea 13

Determinarea concentrației ionilor Cr(VI) prin titrare entalpică (calorimetrică)

Scopul lucrării este determinarea cromului din soluții de $K_2Cr_2O_7$ care conțin ioni Cr(VI), prin titrare cu hidroxilamină acidulată cu HCl, când ionii Cr(VI) se reduc la ioni Cr(III). Reacția redox este însoțită de o degajare importantă de căldură astfel încât, măsurând ΔT , se poate determina concentrația ionului de crom, după o etalonare prealabilă cu probe de concentrații cunoscute. Măsurătorile se pot face utilizând aparatura descrisă în paragraful 1.2.9, metoda de lucru fiind expusă mai jos pentru fiecare tip de aparat utilizat.

1. Calorimetrul adiabatic obișnuit (cu izolare termică). Se prepară 8—9 soluții de $K_2Cr_2O_7$ de concentrații cunoscute, în domeniul 0,01—2 M. Se iau 190 ml soluție care se acidulează cu 10 ml solu-

ție de HCl (obținută din HCl cu $d=1,19 \text{ g/cm}^3$, diluat cu apă în raportul 1:1) și se introduc cei 200 ml în vasul de reacție. În fiola de imersie se introduc 10 ml hidroxilamină acidulată cu HCl. Se assemblează calorimetrul, se pornește agitarea soluției și, după realizarea echilibrului termic al sistemului, se «suflă» hidroxilamina din fiolă peste soluția din vas, când are loc o creștere de temperatură ΔT . Se repetă determinările pentru toate soluțiile de concentrație cunoscută, astfel încât se poate construi graficul de etalonare $\Delta T-C_m$.

Efectuând apoi același gen de determinare pentru o soluție de bicromat de potasiu de concentrație necunoscută, din valoarea ΔT măsurată în acest caz, se va citi mărimea concentrației corespunzătoare, din graficul de etalonare.

2. Calorimetrul adiabatic cu manta izotermă (vezi figura I.23). În acest caz, paralel cu reacția studiată, se adaugă reactiv și în mantaua exterioară, operație prin care în manta se menține o aceeași temperatură ca în vasul de reacție și deci se asigură adiabaticitatea sistemului.

3. Calorimetrul DITHERMANAL cu funcționare manuală (figura I.24). De data aceasta se aplică principiul măsurării diferențiale a temperaturii, utilizându-se soluția de analizat și o soluție de referință. Soluția de referință se prepară în aceleași condiții ca proba de studiat, dar nu conține componentul ce trebuie determinat. În celula din stânga se introduce deci soluția de analizat, iar în celula din dreapta soluția de referință, amândouă fiind la aceeași temperatură (23°C). Cele două celule sunt montate în opoziție în puntea de măsură. După realizarea echilibrului termic, se adaugă reactivul din pipeta de imersie (prin suflarea automată a unei cantități controlate de aer); temperatura crește în vasul de reacție, iar valoarea ΔT se traduce printr-o diferență de voltaj ΔE , proporțională cu variația de temperatură: $\Delta T = k \cdot \Delta E$. Variația de voltaj ΔE , este monitorizată prin intermediul unui voltmetru digital (DVM) și se citește pe ecranul corespunzător. Desfășurarea determinărilor și interpretarea rezultatelor se fac ca la punctul 1, numai că se lucrează cu ΔE în loc de ΔT .

4. Calorimetrul DITHERMANAL cu funcționare automată (figura I.25). Aparatele DITHERMANAL moderne sunt prevăzute cu o unitate automată de comandă și evaluare astfel încât pe baza unui program corespunzător, calculatorul permite desfășurarea operațiilor de adăugare a reactivului, măsurarea valorii ΔT și corectarea ei, precum și estimarea rezultatelor analizei. Pentru măsurarea automată a concentrației unui component (în cazul dat Cr (VI)) este necesar să se cunoască ecuația graficului de calibrare (ecuații de gradul I sau II, prezentate în paragraful I.2.9) și care se poate scrie în forma: $y = A_1 \cdot x + A_0$ sau $y = A_2 \cdot x^2 + A_1 \cdot x + A_0$, dacă $y = C_m$ (concentrația), iar x reprezintă valoarea ΔT (sau ΔE). Cunoscând coeficienții A_0 , A_1 și A_2 , calculatorul poate programa astfel rezultatele încât să se obțină nemijlocit unități de concentrație.

Este deci necesar ca, mai întâi, să se traseze graficul de calibrare, utilizând soluții de $K_2Cr_2O_7$ de concentrații cunoscute. Pentru aceasta se prepară o soluție de $K_2Cr_2O_7$ în apă, de concentrație 0,01 molar, din care se măsoară următoarele volume: 1,2; 5; 10; 20; 50; 100 și 150 cm^3 . Se adaugă la fiecare dintre aceste volume 10 cm^3 soluție de HCl (obținută din soluție de HCl cu $d=1,19$ g/cm^3 diluată la dublu cu apă) și se aduce până la un volum de 200 cm^3 prin adăugare de apă distilată. Se pregătește, de asemenea, o probă de referință care nu conține $K_2Cr_2O_7$, ci numai HCl și apă. Concentrațiile soluțiilor de bicromat de potasiu preparate au următoarele concentrații ($g/1000$ cm^3): 0,015; 0,029; 0,073; 0,147; 0,294; 0,735; 1,471 și, respectiv, 2,206.

Se fixează temperatura inițială a soluțiilor ($23^\circ C$) și se pune prima soluție în celula de măsură din stânga. Se iversează în această soluție pipeta care conține 10 cm^3 hidroxilamină acidulată cu HCl și se prinde în capacul celulei. În celula de măsură din dreapta se introduce soluția de referință. Se introduce în memoria calculatorului programul de lucru ce urmează să fie utilizat (de exemplu PROGRAM NORMAL) și apoi se introduc datele necesare în program sub forma întrebare—răspuns. Programul de bază conține întrebări la care trebuie să se răspundă pentru a fi posibil să se facă determinarea. Astfel, trebuie să indicăm câți componenți vrem să determinăm (în cazul dat un component), care sunt acești componenți (în cazul dat simbolul cromului), care să fie valoarea timpului de egalizare a temperaturii (de exemplu 60 s). După terminarea determinării corespunzătoare primei soluții, calculatorul determină variația de voltaj ΔE corectată, care este proporțională cu valoarea ΔT corectată. Se repetă determinările înregistrându-se valorile ΔE corespunzătoare celorlalte soluții de $K_2Cr_2O_7$. În tabelul I.4. se dau valorile ΔE pentru diferite soluții studiate.

Folosind datele din tabelul I.4, cu ajutorul calculatorului care conține programul pentru determinarea coeficienților de regresie,

Tabelul I.4. Date pentru graficul de etalonare la determinarea Cr(VI)

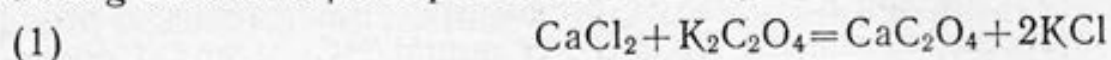
Concentrația $K_2Cr_2O_7$, $g/1000$ cm^3	ΔE corectat
2,206	5839
1,471	3899
0,735	1962
0,294	779
0,147	388
0,073	185
0,029	81
0,015	40
0,000	4

se pot calcula valorile A_0 , A_1 și A_2 , corespunzătoare graficului de calibrare. Pentru aceasta, în memoria calculatorului se înregistrează perechile de date $\Delta E-C_m$ și se dă comanda pentru calcularea valorii A_0 , apoi a valorilor A_1 și A_2 . Se efectuează determinarea cu o probă de $K_2Cr_2O_7$ de concentrație necunoscută, procedând similar ca pentru soluțiile de concentrații, cunoscute, când calculatorul înregistrează valoarea ΔE corespunzătoare. Pe baza graficului de etalonare (coeficienții de regresie fiind cunoscuți) se poate da comanda de evaluare și tipărire a valorii concentrației probei de studiat.

Lucrarea 14

Determinarea conținutului de calciu prin titrare entalpică

Pentru determinarea ionului Ca^{2+} se pot folosi reacțiile care decurg cu o variație importantă de entalpie cum ar fi:

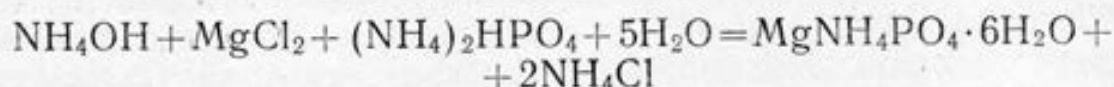


precum și reacția dintre Ca^{2+} și EDTA, în mediu analitic de pH corespunzător.

Lucrarea 15

Determinarea conținutului de magneziu prin titrare entalpică

Reactivul utilizat în titrarea entalpică a Mg^{2+} este Na_2HPO_4 când, în mediu analitic ales adecvat, are loc reacția:



Influența negativă a Ca^{2+} se poate elimina, dacă se precipită, în prealabil, calciul ca oxalat, CaC_2O_4 .

C. Metode termic-dinamice.

Analiza termică diferențială (DTA)

și calorimetria diferențială

cu compensarea puterii calorice (DSC)

Aceste metode se referă la studiul unor procese de neechilibru și permit determinări cantitative de călduri de transformare de fază, călduri specifice, călduri de reacție, precum și determinarea temperaturii de tranziție vitroasă (sticloasă) a polimerilor (T_g). Datele experimentale permit, în unele cazuri, obținerea de informații noi privind relațiile dintre structura moleculară și proprietățile termodinamice.

C.1. PRINCIPII ȘI APARATURĂ

C.1.1. Analiza termică diferențială (DTA)

Analiza termică diferențială (DTA) este o tehnică folosită pentru detectarea efectelor termice care însoțesc transformările fizice sau chimice ce au loc într-o substanță, atunci când temperatura sa este variată printr-o regiune de tranziție sau reacție, cu ajuto-

rul unei încălziri sau răciri programate. DTA sau spectrometria termică măsoară variația de energie termică care are loc în substanță în funcție de temperatură. Experimental, proba este încălzită în paralel cu un material inert (de referință), la o viteză de încălzire constantă, iar diferența de temperatură este înregistrată în funcție de temperatură. În determinările DTA temperatura blocului de încălzire este programată să crească liniar cu timpul. Materialul de referință este inert din punct de vedere termic pe domeniul dat de temperatură.

Transformările studiate prin DTA pot fi: a) transformări de ordinul I, caracterizate printr-o variație bruscă a derivatelor de ordinul I ale energiei Gibbs (adică volumul, entropia, entalpia):

$$(\partial \Delta G / \partial P)_T = \Delta V \neq 0; \quad (\partial \Delta G / \partial T)_P = -\Delta S \neq 0;$$

$$[\partial (\Delta G / T) / \partial T]_P = -\frac{\Delta H}{T^2} \neq 0$$

și care pot fi exoterme și endoterme și b) transformări de ordinul II, pentru care variațiile derivatelor de ordinul I ale energiei Gibbs sunt nule ($\Delta V=0$; $\Delta H=0$; $\Delta S=0$), dar variază în salt derivatele de ordinul II ale energiei Gibbs:

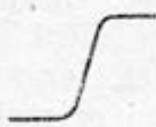


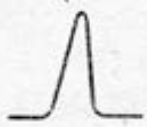

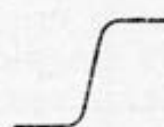
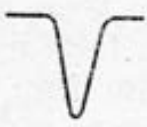


$$(\partial^2 \Delta G / \partial T^2)_P = -\Delta C_P / T \neq 0$$

$$(\partial^2 \Delta G / \partial P^2)_T = (\partial \Delta V / \partial P)_T = -\Delta \beta \cdot V \neq 0$$

$$(\partial^2 \Delta G / \partial P \cdot \partial T) = (\partial \Delta V / \partial T)_P = \Delta \alpha / V \neq 0 \quad (\text{I.116})$$

unde: α — coeficientul de dilatare termică izobară; β — coeficientul de compresibilitate izotermă. Variațiile acestor mărimi sunt prezentate schematic în tabelul I.5.

Tabelul I.5. Transformări evidențiate prin DTA

	Tranziții de ordinul I		Tranziții de ordinul II
	Endoterm	Exoterm	
Entalpia			
Capacitatea calorică			
Variația de temperatură			

Temperatura →

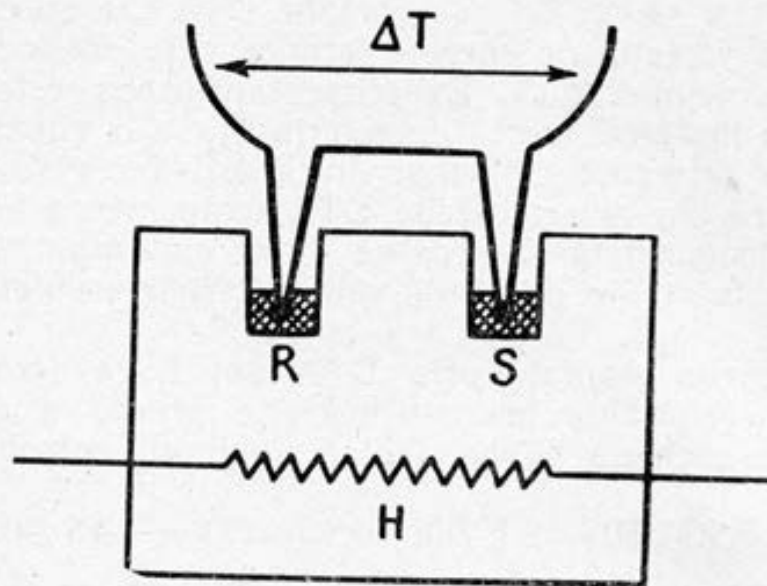


Fig. I.27. Schița celulei DTA

Linia orizontală din spectrul termic semnifică echilibrul termic între referință și probă, apoi, o dată cu creșterea programată a temperaturii, dacă în probă are loc un proces endoterm, temperatura probei rămâne în urma temperaturii referinței, în timp ce în prezența unui proces exoterm, temperatura probei o depășește pe cea a referinței. Principiul unei celule DTA este ilustrat schematic în figura I.27. Celula include proba *S* și un material de referință *R* introduse într-o cameră conținând elementul încălzitor *H*. Termocuplurile, plasate în centrul probei și referinței, măsoară temperatura lor și diferența de temperatură dintre ele. Această diferență de temperatură depinde de densitate, conductibilitatea termică, căldura specifică și difuzia termică a probei și referinței.

În figura I.28. se prezintă spectrul termic al unei substanțe, care, la încălzirea sa pe domeniul dat de temperatură, suferă o serie de transformări exoterme și endoterme. La o temperatură egală cu T_g proba suferă o tranziție vitroasă, când, datorită capacității sale calorice mai mari, absoarbe mai multă căldură și, drept consecință, temperatura sa rămâne în urma referinței, fenomenul fiind înregistrat ca având efect endoterm. Dacă proba cristalizează la încălzire, atunci procesul este însoțit de degajarea unei cantități de căldură — căldura de cristalizare —, temperatura probei crește și termograma prezintă un pic exoterm la T_{crist} — temperatura la care viteza de cristalizare este maximă. La încălzirea ulterioară a probei cristalele se topesc, se absoarbe căldură și apare un pic endoterm la T_{top} , definit ca temperatura la care viteza de topire este maximă. La temperaturi mai mari pot avea loc în probă și alte transformări: oxidarea (la T_{oxid}), care este un proces exoterm, în timp ce descompunerea este endotermă (T_{degr}).

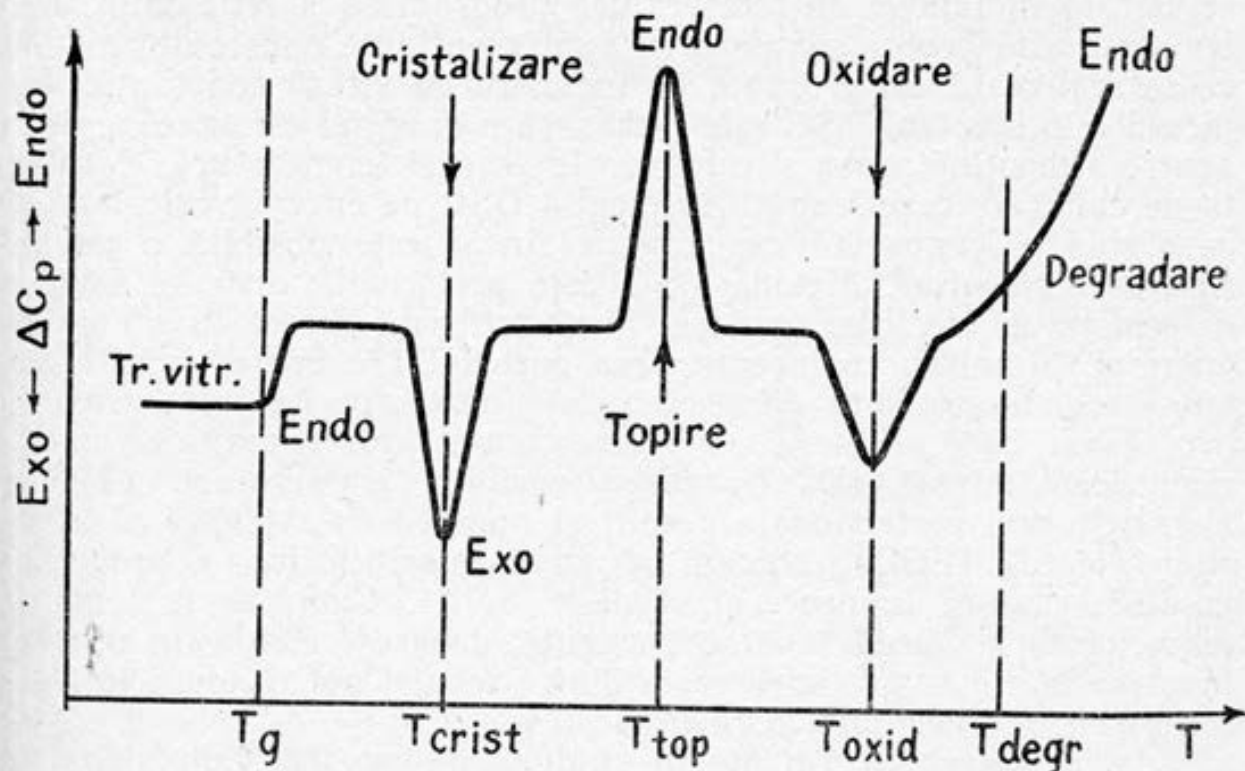


Fig. 1.28. Spectrul termic DTA

C.1.2. Calorimetria diferențială cu compensarea puterii calorice (D S C)

Deosebirea esențială între DTA și calorimetria diferențială cu compensarea puterii calorice (în engleză Differential Scanning Calorimetry — DSC) constă în sistemul de încălzire și modul de operare a instrumentului. În metoda DSC proba și referința sunt încălzite separat (figura 1.29), iar energia termică este ajustată continuu, în funcție de efectele termice din probă, în așa fel încât proba și referința să se mențină la aceeași temperatură. Diferența de energie termică necesară pentru a menține această condiție este în-

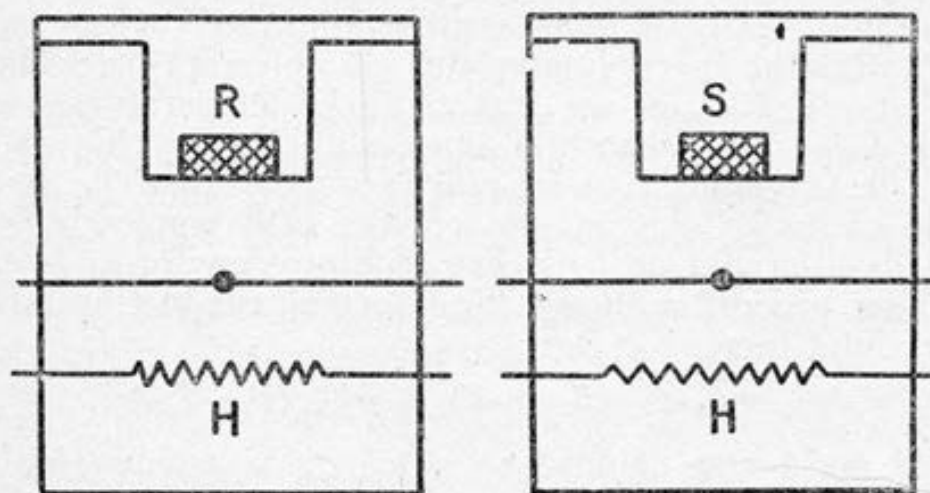


Fig. 1.29. Schema celulei DSC

registrată în funcție de temperatura programată a sistemului. Deci temperaturile probei și referinței sunt menținute constante, în timp ce se realizează un program de încălzire cu viteză constantă. Aria picului din spectrul DSC este o măsură a energiei electrice necesare pentru a menține proba și referința la aceeași temperatură. Constanta de calibrare care leagă aria picului DSC de energia calorică este constantă și cunoscută exact, astfel încât este posibilă o analiză riguros cantitativă. Metoda DSC este preferabilă metodei DTA la determinarea efectelor termice, fiind calibrată direct în valori ale energiei. Simultan cu înregistrarea curbei DTA, unele aparate permit înregistrarea și a altor curbe și anume: curba termogravimetrică (TG), care se referă la scăderea masei probei; curba termogravimetrică derivată (DTG); curba variației temperaturii (T), iar aparatele mai perfecționate permit și punerea în evidență a produșilor volatili (EGD), precum și analiza cantitativă a produșilor volatili rezultați în procesul studiat (EGA). Cuplarea mai multor tehnici trebuie făcută însă cu prudență, deoarece condițiile care pot favoriza mărirea preciziei uneia dintre tehnici pot conduce la reducerea preciziei celeilalte tehnici.

Dintre aparatele utilizate în studiul comportării unui sistem la încălzire programată, amintim doar pe cele mai întâlnite în dotarea laboratoarelor fizico-chimice: derivatograful M. O. M. — Budapesta; termoanalizorul METTLER — Elveția; termoanalizorul Perkin-Elmer — S.U.A.; termoanalizorul Du Pont — S.U.A. Aparatele moderne sunt automatizate, fiind controlate de calculator (termoanalizoarele Du Pont DSC-2900 și TGA-2910).

C.2. INTERPRETAREA CURBELOR TERMICE. CALCULUL EFECTELOR TERMICE

Interpretarea calitativă a curbelor termice permit ca, din valoarea ΔT , să se stabilească dacă procesul este endoterm sau exoterm și să se determine temperatura caracteristică procesului dat, valoare ce corespunde vârfului picului înregistrat. Tratarea cantitativă presupune evaluarea efectelor termice care însoțesc procesele energetice studiate, ceea ce impune analiza bilanțului energetic corespunzător. Materialul inert (materialul de referință) de masă m_{in} și căldură specifică c_{in} se va încălzi de la temperatura $T_{in,1}$ la temperatura $T_{in,2}$, prin absorbția unei cantități de căldură corespunzătoare, de la cuptorul ce se află la temperatura T_c . Această cantitate de căldură, furnizată de cuptor, prin conducție termică, va depinde de diferența de temperatură dintre cuptor și referință, coeficientul de proporționalitate fiind tocmai conductibilitatea termică a materialului inert, k_{in} . Deci:

$$m_{in} \cdot c_{in} (T_{in,2} - T_{in,1}) = k_{in} (T_c - T_{in}) \quad (I.117)$$

Proba de masă m_{pr} , căldură specifică c_{pr} și conductibilitate termică k_{pr} , este încălzită în același cuptor, de la temperatura $T_{pr,1}$ la temperatura $T_{pr,2}$. Cum în probă are loc un proces energetic și deci se

va absorbi (sau degaja) în unitatea de timp o cantitate de energie calorică, dH/dt , atunci bilanțul termic va fi:

$$m_{pr} (dH/dt) + k_{pr} (T_c - T_{pr}) = m_{pr} \cdot c_{pr} (T_{pr,2} - T_{pr,1}) \quad (I.118)$$

Dacă se iau cantități de probă și de material de referință, practic, egale și se consideră că valorile căldurilor specifice ale probei și referinței sunt egale, atunci și valorile $(T_{in,2} - T_{in,1})$ și $(T_{pr,2} - T_{pr,1})$ sunt egale și deci ecuația (I.118) se poate rescrie astfel, ținând seama de relația (I.117):

$$m_{pr} (dH/dt) = k_{in} (T_c - T_{in}) - k_{pr} (T_c - T_{pr}) \quad (I.119)$$

Admițând că valorile conductibilităților termice ale probei și referinței sunt egale, rezultă:

$$m_{pr} (dH/dt) = k (T_{pr} - T_{in}) = k \cdot \Delta T \quad (I.120)$$

Valoarea ΔT este tocmai semnalul înregistrat în determinările DTA. Această valoare variază cu timpul de desfășurare a procesului (timpul de încălzire), astfel încât, integrând ecuația (I.120) în intervalul de timp $t_1 \div t_2$, rezultă:

$$m_{pr} \int_{t_1}^{t_2} (dH/dt) dt = k \int_{t_1}^{t_2} \Delta T \cdot dt \quad (I.121)$$

sau:

$$m_{pr} \cdot \Delta H = k \int_{t_1}^{t_2} \Delta T \cdot dt \quad (I.122)$$

ΔH fiind variația de entalpie în procesul dat, corespunzătoare unității de masă. Integrala din ecuația (I.122) reprezintă aria A a picului înregistrat în coordonatele $\Delta T - t$, între valorile de timp t_1 și t_2 , respectiv temperaturile T_1 și T_2 (ce corespund începutului vârfului DTA și terminării acestuia):

$$A = \int_{t_1}^{t_2} \Delta T \cdot dt \quad (I.123)$$

și poate fi obținută prin metode cunoscute (planimetrare, cântărire, asimilare cu suprafața unui triunghi sau utilizând metoda ordonatei medii sau metoda trapezelor). Deci pentru determinarea căldurilor de transformare ΔH în procesul studiat (sau a masei m în cazul cunoașterii valorii ΔH), se admite, în general, o proporționalitate directă între cantitatea de căldură ce însoțește procesul dat și suprafața picului corespunzător:

$$Q = m_{pr} \cdot \Delta H = k \cdot A \quad (I.124)$$

În determinările DSC semnalul înregistrat este chiar cantitatea de energie ce trebuie furnizată probei (sau preluată de la probă) pentru a menține proba și referința la aceeași temperatură. Sem-

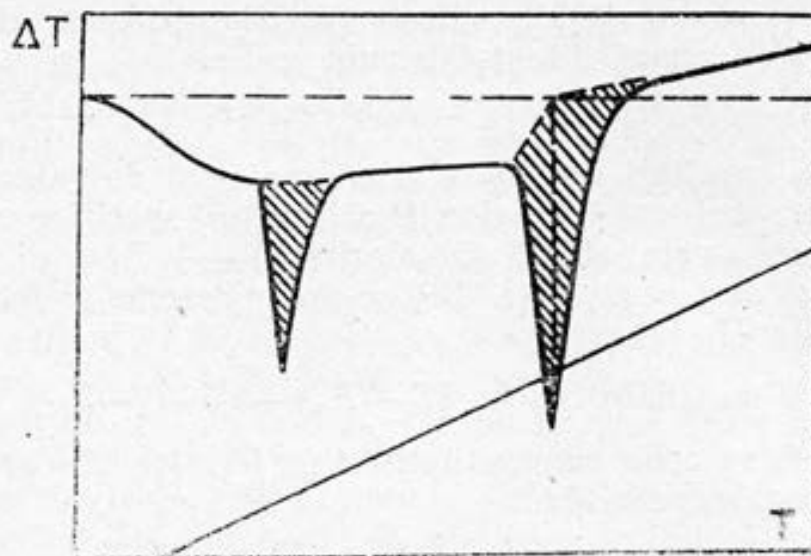


Fig. 1.30. Termogramă ilustrând căile de selectare a liniei de bază

nalul înregistrat prin DSC va avea sensul invers celui înregistrat prin DTA, iar suprafața de sub curbă este o măsură directă a variației de entalpie în procesul studiat și prin aceasta măsurătorile DSC sunt mult mai adecvate pentru determinarea efectelor termice.

Interpretarea cantitativă a curbelor DTA și DSC se bazează deci pe principiul că, din punct de vedere termodinamic, cantitatea de căldură Q , absorbită sau degajată de o substanță, este egală cu variația de entalpie ΔH care însoțește procesul energetic studiat, astfel încât este posibilă calcularea valorii efectului termic din suprafața picului înregistrat. Pentru evaluarea efectelor termice este necesară cunoașterea factorului operațional k , ceea ce se poate realiza prin etalonarea suprafeței DTA, procedând la calibrarea metodei cu substanțe etalon, care suferă transformare energetică în același domeniu de temperatură ca proba de studiat și pentru care se cunoaște căldura care însoțește procesul energetic dat.

O problemă importantă în evaluarea suprafeței picului este interpolarea corectă a liniei de bază. În figura 1.30 este ilustrată o tehnică de alegere a limitelor picurilor pentru calcularea corectă a ariilor picurilor. Tabelul 1.6 prezintă câteva substanțe etalon recomandate pentru calibrarea ariilor DTA și DSC.

Pentru relevarea tranzițiilor de ordinul II este necesară o sensibilitate mai mare a aparatelor DTA și DSC utilizate, fenomenul fiind înregistrat doar ca o simplă denivelare endotermă în spectrul termic. În figura 1.31 se redă variația capacității calorice corespunzătoare tranziției vitroase și tehnicile posibile de evaluare a mărimii temperaturii de tranziție vitroasă T_g utilizate în literatură.

Astfel, o convenție identifică temperatura de tranziție vitroasă ca fiind egală cu $T_{g,1}$ (punctul la care apare o discontinuitate în curba C_p-T), alta consideră ca fiind valoarea $T_{g,2}$ (intersecția

Tabelul 1.6. Substanțe etalon utilizate pentru etalonarea suprafețelor DTA și DSC

Temperatura, °C	Substanța etalon	ΔH , J/g
-38,9	Mercur	11,34
69,4	Acid stearic	199,5
69,8	Difenil	120,54
80	Naftalină	145,74
212	Azotat de argint	74,34
271	Bismut	62,61
419,5	Zinc	102,48
961	Argint	105
1069	Sulfat de potasiu	220,9

liniei de bază cu porțiunea crescătoare a curbei), iar o a treia, indică ca temperatură de tranziție vitroasă valoarea $T_{g,3}$ (temperatura corespunzătoare jumătății din creșterea capacității calorice).

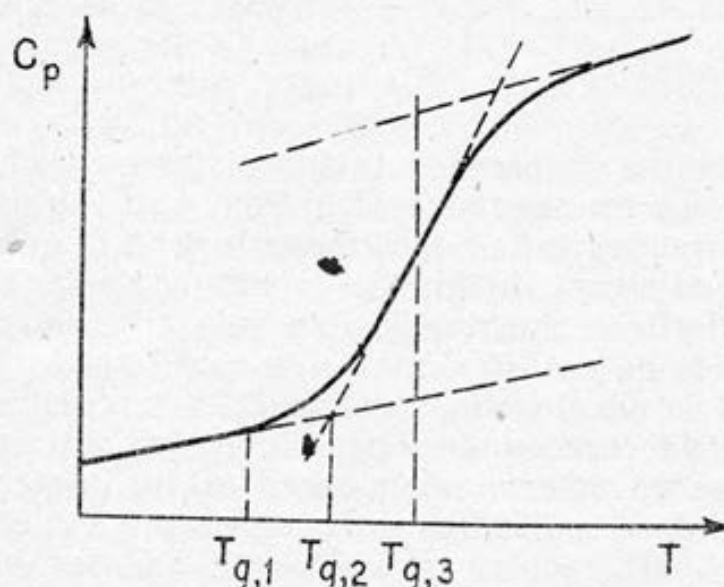


Fig. 1.31. Modalități de evaluare a temperaturii de tranziție vitroasă din spectrul termic

Lucrarea 16

Fenomene fizice și chimice detectabile prin metode termic-dinamice

16.1. Analiza termică diferențială a unui compus cristalin. Fenomenul de topire-cristalizare

Scopul lucrării este determinarea temperaturii de topire și a căldurii latente de topire ale unui compus cristalin (KNO_3). Un compus cristalin se caracterizează printr-o temperatură bine definită a trecerii de la faza solidă la faza lichidă (temperatura de topire

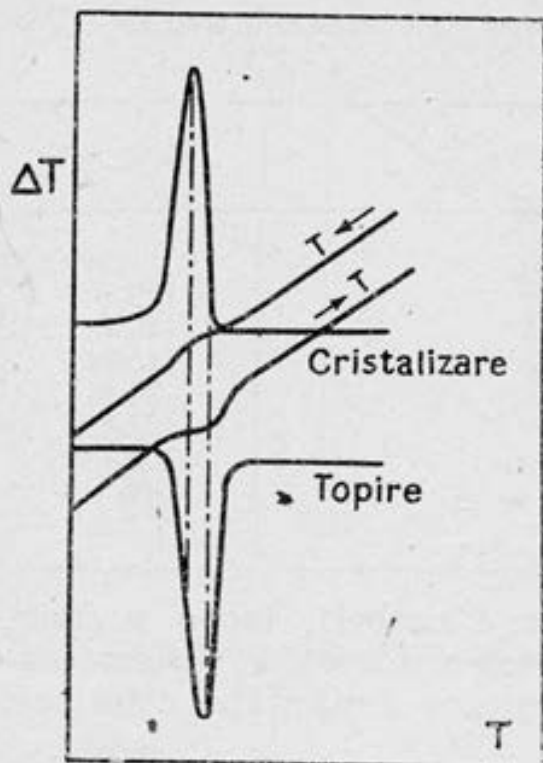


Fig. 1.32. Spectrul DTA al unui compus cristalin

T_{top}), fenomen ce este însoțit de o absorbție de căldură, denumită căldură latentă de topire. Fenomenul invers se numește cristalizare. O dată cu creșterea temperaturii, crește frecvența de vibrație a atomilor în moleculă, iar la o temperatură dată atomii părăsesc pozițiile lor din rețeaua cristalină. Ca urmare a distrugerii ordinii caracteristice solidului cristalin, are loc tranziția la starea de fază lichidă. Cristalizarea unei topituri a unei substanțe pure la răcirea topiturii ar trebui să aibă loc la aceeași temperatură ca și topirea, dar, experimental, se constată existența unei subrăcirii, astfel încât procesul de cristalizare începe doar la temperatura corespunzătoare vârfului picului topiturii (figura 1.32).

Experimental se va proceda la înregistrarea curbei DTA pentru KNO_3 pur, cu un termoanalizor Du Pont sau alt aparat care permite înregistrarea variației de temperatură ΔT între probă și referință (Al_2O_3 calcinat), în funcție de timpul de încălzire (sau temperatura la diferite momente ale determinării). Se utilizează o viteză de încălzire de cca $10^\circ\text{C}/\text{min}$ și o cantitate de probă de maximum 300 mg. Se citește, din spectrul DTA înregistrat, temperatura de topire care va corespunde vârfului picului obținut. Din aria picului obținut se va determina valoarea căldurii latente de topire a KNO_3 , dacă se face calibrarea cu o substanță etalon și anume, în acest caz, cu NaNO_3 , pentru care $t_{\text{top}} = 306,2^\circ\text{C}$, iar $\Delta H_{\text{top}} = 185,64 \text{ J/mol}$. Se va analiza și curba de răcire a topiturii obținute.

16.2. Studiul prin DTA a unui amestec binar de săruri

Se va analiza comportarea termică a sistemului ($\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$) prin metoda termică diferențială, utilizând o aparatură care permite înregistrarea curbei DTA (sau DSC). Curba înregistrată va evidenția efectul de scădere a temperaturii de topire a amestecului față de cea a componentului pur (efect «crioscopic»), domeniul de topire al amestecului fiind mai larg decât al unui component pur.

16.3. Analiza termică a compuşilor hidratați

Scopul lucrării este de a studia comportarea la încălzire a unui cristalohidrat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) și a unui zeolit natural, și de a obține informații privind reținerea moleculelor de apă în structura compu-

sului dat. Compușii hidratați sunt acele substanțe care au în compoziția lor molecule de apă neutre din punct de vedere electric. În această categorie nu trebuie incluși compușii care conțin în moleculă gruparea HO^- . Grupările ionice HO^- pot înlocui alți ioni încărcati negativ din compușii chimici, aceștia fiind puternic legați în rețeaua cristalină. În schimb, moleculele de apă nu au această proprietate, ele fiind slab legate în compus, îndepărtarea lor făcându-se ușor prin încălzire.

Prin eliminarea grupărilor OH sub acțiunea energiei termice, molecula compusului se distruge, iar la o nouă hidratare, aceste molecule se refac, în cele mai multe cazuri. Molecula de H_2O se elimină mult mai ușor sub acțiunea energiei termice. Această eliminare nu are influență asupra moleculei compusului, ci numai asupra rețelei cristaline, care în urma eliminării apei se distruge, iar la o nouă hidratare se poate reforma aceeași rețea cristalină.

Apa poate fi reținută în structura compusului în două moduri: a) ca apă de cristalizare sau de constituție, care intră în rețeaua cristalină și b) ca apă liberă, care nu participă la formarea rețelei cristaline. Dintre combinațiile care conțin apă de cristalizare (sau constituție) menționăm cristalohidrații: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (sodă); $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ghips) și $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (chalcantitul) care sunt considerați ca fiind compuși complecși, în care moleculele de apă sunt particule constitutive, dispuse într-o anumită ordine în jurul unor ioni. Cristalohidrații se deshidratează ușor prin încălzire și apa este eliminată în salturi, compusul pierzând periodic moleculele de apă. Apa de cristalizare se îndepărtează din diferiți compuși chimici la temperaturi diferite: unii dintre ei pierd apa la temperatura camerei, alții la temperaturi mai ridicate, chiar de ordinul sutelor de grade. Apa liberă (minerală), neparticipând direct la formarea rețelei cristaline, se elimină treptat la încălzire și nu în salturi ca apa de cristalizare. Se pot deosebi mai multe tipuri de apă liberă, după felul în care este reținută de substanță: apă zeolitică, apă coloidală și apă higroscopică.

1. Comportarea la încălzire a $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Se va studia comportarea termică a cristalohidratului $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, la încălzirea programată într-un aparat ce permite înregistrarea simultană a curbelor T, TG, DTG și DTA (de exemplu derivatograful M.O.M. — Budapesta). Curbele termice înregistrate sunt de forma celor redată în figura I.33.

Din spectrul termic se observă că, prin încălzire, la început $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ pierde două molecule de apă (între 90 și 130°C), conducând la formarea compusului $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, apoi se pierd alte două molecule de apă (în domeniul 130—240°C), formându-se $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ și, în cele din urmă, la o temperatură mai ridicată (între 240 și 340°C) se elimină ultima moleculă de apă, rezultând sulfatul de cupru anhidru. Continuând încălzirea, va avea loc descompunerea CuSO_4 .

2. Comportarea la încălzire a unui zeolit natural. Se vor înregistra curbele termice T, TG, DTG și DTA la încălzirea unui zeolit

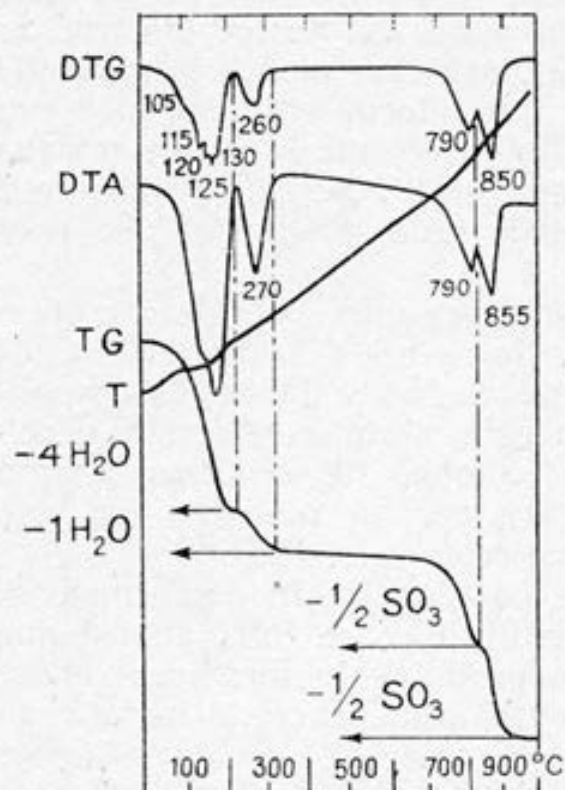


Fig. 1.33. Curbele termice ale $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

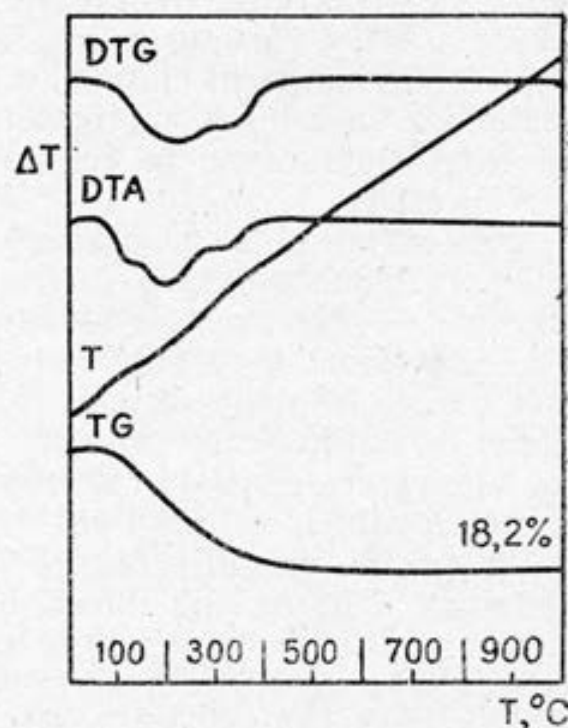


Fig. 1.34. Curbele termice ale unui zeolit natural

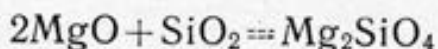
natural pe domeniul de temperatură de 25—1000°C, cu o viteză de încălzire de 10°C/min. În această grupă de minerale — numită zeoliți — apa nu ocupă o poziție bine definită în rețeaua cristalină, ci se așază numai în spațiile libere. Prin încălzire, această apă se elimină în mod continuu (între 80 și 400°C), dând un pic foarte larg (DTA și DTG), corespunzător unei scăderi de masă ce corespunde conținutului total de apă pe care îl are compusul. Forma curbelor este cea redată în figura 1.34. Substanțele minerale care conțin apă zeolitică, printr-o deshidratare atentă, adică printr-o încălzire înceată și fără o continuare a încălzirii peste temperatura de deshidratare, își pot restabili proprietățile fizice, inclusiv capacitatea de a absorbi apa. Supuse din nou analizei, după o prealabilă hidratare, dau curbe termice analoage precedentelor. Această proprietate este foarte utilă la identificarea compuşilor care generează aceste procese.

16.4. Determinarea efectului termic al unei reacții în fază solidă

Analiza termică diferențială (DTA) sau calorimetria diferențială cu compensarea puterii calorice (DSC) pot fi folosite pentru studiul unei reacții în fază solidă, permițând relevarea limitelor de temperatură între care are loc reacția, precum și calcularea efectului termic corespunzător, din suprafața picului înregistrat. Reacțiile între solide au loc la acea temperatură la care, cel puțin, un reac-

tant poate să difuzeze prin faza solidă care separă substanțele inițiale între ele. La temperatura dată, caracteristică fiecărui compus, atomii sau grupările de atomi capătă o frecvență de vibrație suficientă pentru a se deplasa din pozițiile lor de echilibru și a participa la un proces chimic.

Deci prin încălzirea reactanților solizi la atingerea unei anumite temperaturi are loc procesul chimic, acesta fiind însoțit de un efect termic. Se va studia experimental reacția de formare a ortosilicatului de magneziu:



căre are loc la temperatura de 1200°C.

Din curba DTA (sau DSC) înregistrată se vor citi limitele de temperatură între care are loc reacția și, determinând suprafața picului corespunzător, se va calcula valoarea efectului termic al reacției, după o etalonare prealabilă cu o substanță etalon pentru care se cunoaște efectul termic (vezi tabelul I.6).

Sugestii pentru alte lucrări

Se pot analiza prin tehnicile DTA și DSC fenomenul de polimorfism, fenomenul de sublimare, reacțiile de reducere, reacțiile de oxidare, reacțiile de sulfonare sau clorurare a metalelor etc.

16.5. Aplicarea tehnicilor DTA și DSC la studiul polimerilor

Prin DTA și DSC pot fi detectate orice fenomene fizice și chimice care sunt însoțite de o variație a capacității calorice sau a conținutului caloric al sistemului, la încălzirea sau răcirea sa programată. Astfel pot fi analizate fenomenele de topire, cristalizare, vaporizare, sublimare, desorbție, tranziție vitroasă, chemosorbție, descompunere, reacțiile în fază solidă, reacțiile de polimerizare etc.

Pentru a obține rezultate sigure și reproductibile, probele de polimer sunt supuse unor pretratamente termice adecvate cum ar fi încălzirea probelor la temperaturi suficient de mari și răcirea lor lentă cu o viteză controlată. Tratarea termică a probelor de polimer determină morfologia substanței macromoleculare, care influențează aspectul curbelor termice.

16.5.1. Topirea și cristalizarea unui polimer.

Determinarea entalpiei de topire,
a entropiei de topire și a gradului de cristalinitate al unui polimer

Fenomenul de topire este pus în evidență în curba DTA (sau DSC) printr-un pic endoterm, iar cristalizarea apare ca un vârf exoterm. Cele două picuri, în cazul polimerilor, nu se găsesc, în general, în același domeniu de temperatură, comportarea la încălzire a polimerilor fiind determinată de factori operaționali (masa

probei, viteza de încălzire, tratamentul termic și mecanic) și de factori legați de structura intimă și morfologia probei (masă molară, prezența diverselor adaosuri, structura chimică, cristalinitatea etc.). Căldura de topire ΔH_{top} și entropia de topire ΔS_{top} ale unui polimer vor depinde de gradul de cristalinitate α_c al polimerului dat, adică de fracțiunea de material cristalin prezentă în proba de polimer, alături de porțiunile amorfe. Căldura de topire ΔH_c , corespunzătoare gradului de cristalinitate $\alpha_c=1$ (deci unui polimer cu cristalinitate 100%), se poate calcula cu ecuația:

$$\alpha_c = (\Delta H_{\text{top,polimer}} - \Delta H_{\text{top,amorf}}) / (\Delta H_c - \Delta H_{\text{top,amorf}}) \quad (\text{I.125})$$

unde $\Delta H_{\text{top,polimer}}$ se calculează din aria picului DTA (sau DSC), $\Delta H_{\text{top,amorf}}$ corespunde topirii materialului amorf, iar α_c este determinat printr-o metodă adecvată (raze X sau măsurători de densitate). Ecuația (I.125) poate fi utilizată, pe de altă parte, pentru determinarea gradului de cristalinitate α_c al polimerului din măsurători DTA (sau DSC), dacă se cunosc căldura de topire ΔH_c corespunzătoare polimerului total cristalin și căldura de topire a materialului amorf corespunzător.

1. Determinarea entalpiei de topire și a entropiei de topire pentru nylon 6,6. Se cântăresc cca 20 mg de polimer și se supun unei analize DTA (sau DSC), utilizând o viteză de încălzire de 20°C/min, în domeniul de temperatură 25°C—300°C. Din spectrul termic obținut se citește valoarea temperaturii de topire, considerată a fi cea corespunzătoare vârfului picului înregistrat. Se determină suprafața picului care corespunde topirii (notată cu A), delimitând suprafața corespunzătoare după procedeul descris în paragraful C.2. Căldura de topire se calculează cu ecuația (I.124) scrisă sub forma:

$$m \cdot \Delta H_{\text{top}} = k \cdot A,$$

unde: m — masa probei; ΔH_{top} — căldura latentă de topire corespunzătoare unității de masă a polimerului; k — constanta de calibrare. Valoarea mărimii k se obține printr-o operație de etalonare prealabilă, cu utilizarea unei substanțe a cărei căldură de topire este cunoscută.

Entropia de topire se poate calcula conform relației sale de legătură cu entalpia de topire, adică:

$$\Delta S_{\text{top}} = \Delta H_{\text{top}} / T_{\text{top}} \quad (\text{I.126})$$

Se compară valorile obținute pentru acest polimer cu cele din literatură, redată în tabelul I.7.

2. Dependența temperaturii de topire și a căldurii de topire a polimerului de presiunea de cristalizare. Experimental se procedează la înregistrarea curbei DTA (sau DSC) pentru polietilenă (PE) cristalizată la diverse presiuni. Astfel, se vor utiliza probe de PE cristalizată sub presiunile de 1 kg/cm², 1000 kg/cm² și 2000 kg/cm², care se vor supune unei încălziri programate, cu viteza de 10°C/min, cantitatea de probă utilizată fiind de cca 20 mg. Studiul ter-

Tabelul 1.7. Temperaturile de topire, entalpiile de topire și entropiile de topire ale câtorva polimeri obținute din date DTA (sau DSC)

Polimerul	t_{top} , °C	$\Delta H_{m, \text{top}}$ J/mol	$\Delta S_{m, \text{top}}$ J/mol
Polietilenă	137	8064	9,66
Poliacrilonitril	317	5040	4,2
Polipropilenă	176	10920	12,18
Polistiren	239	8400	8,4

* ΔS_{top} este exprimat în J/legătură

mic se va face pe domeniul de temperatură de 25—300°C. Din curbele obținute se citesc temperaturile de topire corespunzătoare celor trei probe și se determină ariile picurilor de topire în cele trei cazuri.

Rezultatele obținute se interpretează, în corelație cu condițiile de cristalizare a probelor.

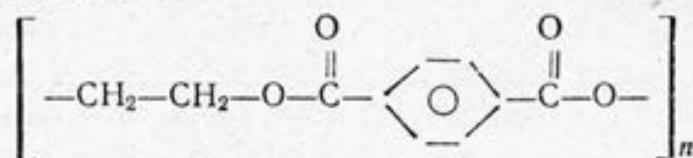
16.5.2. Determinarea temperaturii de tranziție vitroasă (sticloasă) T_g a unui polimer

Dimensiunea mare a catenelor macromoleculare le conferă acestora o flexibilitate deosebită, care are ca primă consecință apariția unei stări specifice polimerilor — starea viscoelastică. Trecerea la starea viscoelastică a polimerului se face la o temperatură caracteristică fiecărui polimer — temperatura de tranziție vitroasă T_g . Cunoașterea valorii T_g este de o mare importanță practică, aceasta limitând domeniul de utilizare a unui polimer: deasupra valorii T_g materialul este viscoelastic, iar sub T_g este sub forma unei sticle. Temperatura de tranziție vitroasă reprezintă o caracteristică foarte importantă a polimerilor (mai ales a celor amorfi), studiul fenomenului de tranziție vitroasă oferind un mijloc original de caracterizare a structurii moleculare a polimerilor. Valoarea sa depinde de structura chimică a unității monomere, de masa moleculară și distribuția maselor moleculare a polimerilor, de gradul de cristalinitate, de prezența unor compuși cu masă moleculară mică (plastifianți sau diluanți). Valoarea T_g este puternic influențată de viteza de încălzire a probei și de condițiile de tratare termică a materialului polimer.

1. Determinarea temperaturii de tranziție vitroasă a poli(etilen-tereftalatului) — PET. Utilizând un aparat care permite înregistrarea curbei DTA (sau DSC), se vor determina temperatura de tranziție vitroasă T_g a unei probe de PET răcită brusc din topitură și a unei probe PET, obținută prin precipitare cu acetonă din soluție fenolică și se vor compara rezultatele.

Se va lucra cu viteza de încălzire de 20°C/min și cu o cantitate de cca 20 mg de probă. Prin răcirea bruscă a unei topituri de PET are loc o «înghețare» a dezordinii structurale caracteristice stării

lichide și obținerea unui polimer, practic, amorf. Acesta se va caracteriza printr-o temperatură de tranziție bine definită și conturată pe curba DTA ca o denivelare în sens endoterm. Structura regulată a moleculei PET:



permite formarea cu ușurință a unei structuri supramoleculare complexe și deci cristalizarea polimerului. Astfel, dacă se dizolvă PET în fenol și apoi se precipită cu acetonă, polimerul obținut în aceste condiții se caracterizează printr-un grad de cristalinitate mare, ceea ce face ca denivelarea caracteristică valorii T_g să fie mult mai slabă și deplasată spre valori mai mari ale temperaturii.

În figura I.35 se prezintă diagrama DSC a unei probe PET industrial-888 obținute prin răcire bruscă din topitură, cu un aparat DSC Du Pont (celula DSC fiind montată pe termoanalizorul 990 Du Pont). Viteza de încălzire a fost de $20^\circ\text{C}/\text{min}$, atmosferă naturală, sensibilitatea de $0,1^\circ\text{C}/\text{inch}$. Aparatul a fost calibrat cu o serie de metale: indiu, zinc și stibiu.

În figura I.36 se prezintă diagrama DSC a aceleiași probe PET care a fost dizolvată în fenol (la 80°C) și apoi precipitată cu acetonă.

De remarcat că în spectrul termic al polimerului răcit brusc din topitură (amorf) se evidențiază clar tranziția vitroasă la $T_g = 70^\circ\text{C}$, după care apare (la cca 137°C) un pic exoterm care corespunde «cristalizării la rece» a PET-ului. La 260°C apare fenomenul de topire caracterizat prin picul endoterm. În schimb PET-ul precipitat din soluție a devenit cristalin, încălzirea sa punând în evidență în spectrul DSC o tranziție vitroasă mai slab conturată și deplasată la 99°C , urmată doar de topirea polimerului la 260°C . Din suprafețele picurilor se pot calcula căldurile latente corespunzătoare.

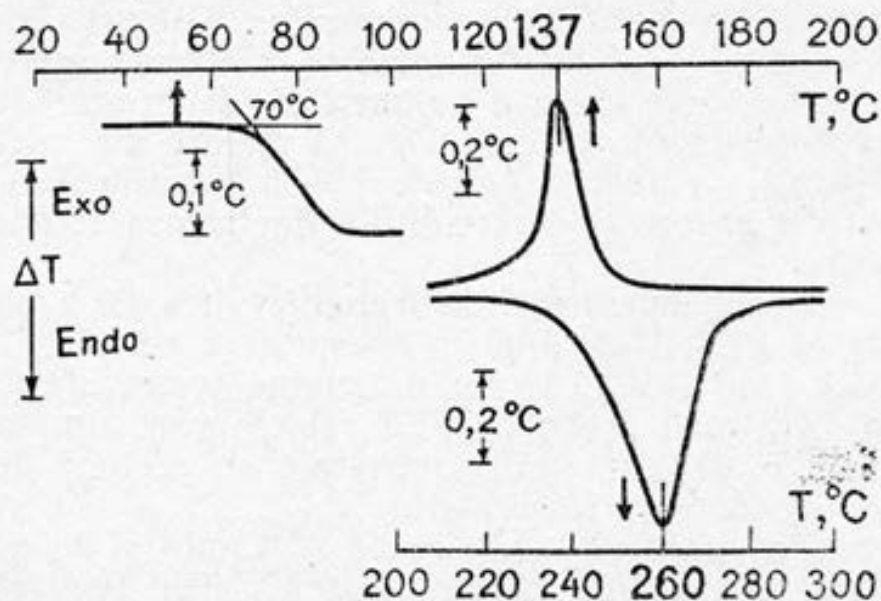


Fig. I.35. Diagrama DSC a PET-ului obținut prin răcirea bruscă a topiturii

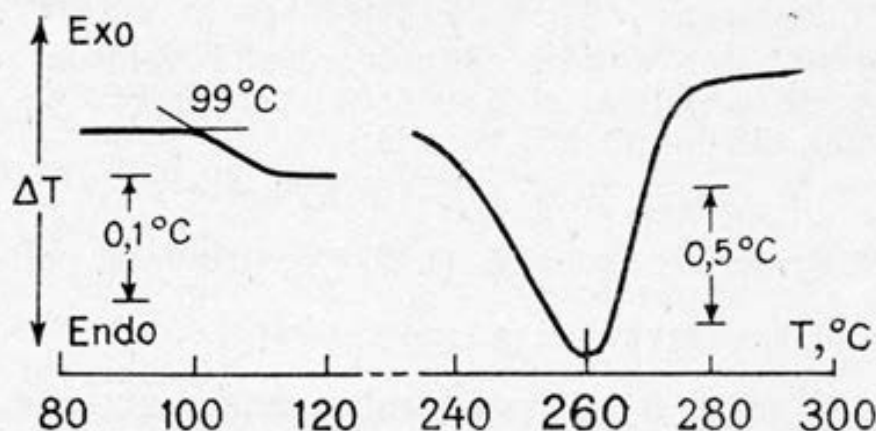


Fig. 1.36. Diagrama DSC a PET-ului obținut prin precipitare din soluție

2. Dependența temperaturii de tranziție vitroasă de masa moleculară a polimerului. Se va studia, prin utilizarea metodei DTA (sau DSC), influența valorii masei moleculare asupra valorii T_g , pe probe de poli(carbonat de bisfenol A) (PC) și poli(clorură de vinil) (PCV).

Determinările experimentale se vor face cu un termoanalizor care permite înregistrarea spectrului termic DTA (sau DSC), utilizând probe de PC și PCV de cca 20 mg, cu diverse mase molare, viteza de încălzire fiind de 20°C/min. Se vor citi temperaturile de tranziție vitroasă T_g pentru fiecare probă și se vor reprezenta grafic valorile T_g în funcție de inversul masei molare. În figura 1.37. sunt prezentate rezultatele măsurătorii pentru probe de PC în domeniul de mase molare de 30 000—120 000 g/mol și pentru probe de PCV cu mase molare în domeniul 49 000—152 000 g/mol. Admițând că dependența valorii T_g de masa moleculară medie gravimetrică \bar{M}_w este de forma:

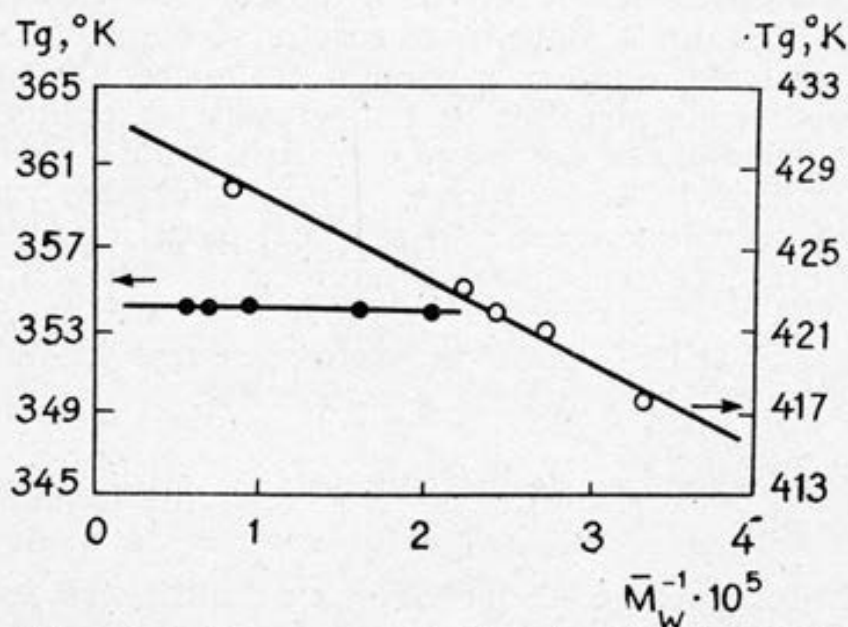


Fig. 1.37. Variația valorii T_g cu masa molară pentru PC (o) și PCV (·)

$$T_g(K) = a - b/\bar{M}_w \quad (I.127)$$

din ordonata și panta drepte obținute rezultă valorile constante-
lor a și b , specifice sistemului dat. Astfel pentru PC, pe domeniul
de mase studiat, din figura I.37 rezultă:

$$a = 432 \text{ K și } b = 4,05 \cdot 10^5 \text{ K} \cdot \text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$$

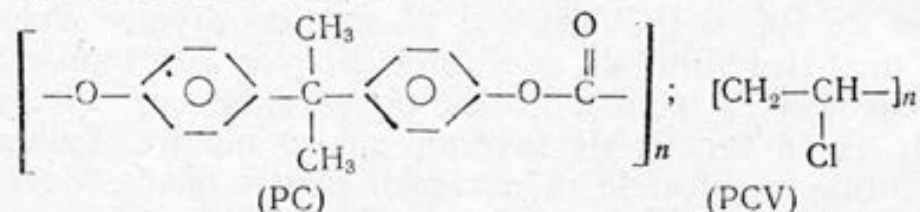
ceea ce permite rescrierea ecuației (I.127) pentru acest polimer:

$$T_g(K) = 432 - 4,05 \cdot 10^5 / \bar{M}_w \quad (I.128)$$

Relația (I.128) poate fi utilizată pentru determinarea masei mo-
lare \bar{M}_w , din măsurători ale temperaturii de tranziție vitroasă T_g ,
măsurători care sunt mult mai rapide și comode decât determină-
rile în soluție (vezi capitolul III).

Scăderea valorii T_g la mase molare mici se poate explica prin
creșterea volumului liber disponibil mișcării segmentelor catenei
macromoleculare, datorită creșterii concentrației segmentelor de ca-
tenă. Se vor compara rezultatele obținute pentru cei doi polimeri,
în legătură cu flexibilitatea catenelor macromoleculare ale celor
două tipuri de macromolecule, menționându-se informațiile structu-
rale care decurg din acest studiu.

Notă: Structurile celor doi polimeri sunt următoarele:



3. Determinarea căldurilor de reacție. Utilizând tehnicile DTA și
DSC, se pot determina valorile căldurilor de polimerizare, de poli-
condensare, de reticulare etc. Metodele termic-dinamice se pretea-
ză ușor la asemenea studii în cazul în care monomerii sunt în
stare de solid cristalin. Căldurile de reacție se obțin din suprafețele
picurilor înregistrate, după o prealabilă etalonare. Din dependența
unor caracteristici ale picurilor de temperatura de polimerizare sau
valoarea ariei picului, se pot trage concluzii asupra eficienței unui
sistem dat, utilizat la polimerizare. Astfel, o valoare mai scăzută
a temperaturii de polimerizare și o arie mai mare a picului exoterm
sugerează o eficiență mai mare a unui catalizator dat, în raport
cu altul.

Metodele DTA și DSC pot fi utilizate și pentru studiul reacțiilor
de degradare termică și oxidativă a polimerilor.

D. Metode necalorimetrice de determinare a efectelor termice

Pentru determinarea efectelor termice se utilizează metodele ca-
lorimetrice obișnuite sau metodele termic-dinamice (DTA, DSC, CD),

dar se pot utiliza, de asemenea, și metode necalorimetrice, cum ar fi: măsurători de presiuni de vapori, măsurători de solubilitate sau măsurători ale constantei de echilibru la mai multe temperaturi.

1. Determinarea entalpiei de vaporizare a unui lichid din măsurători de presiuni de vapori. Această metodă are la bază măsurarea presiunii de vapori a unui lichid la mai multe temperaturi, când se poate calcula valoarea căldurii medii de vaporizare a lichidului dat, pe domeniul dat de temperatură. Ecuația de calcul și metodica experimentală vor fi expuse în cadrul capitolului privind echilibrele de fază.

2. Determinarea căldurii de reacție din valori ale constantelor de echilibru la mai multe temperaturi. Dacă se determină valorile constantei de echilibru ale unei reacții date la mai multe temperaturi, atunci se poate calcula efectul termic mediu al reacției date pe domeniul dat de temperatură. Această metodă va fi discutată în capitolul «Echilibrul chimic».

3. Determinarea căldurii de dizolvare din măsurători de solubilitate. Din măsurători ale solubilității unei substanțe la diverse temperaturi se poate obține valoarea căldurii de dizolvare a substanței studiate în solventul dat. Teoria și metoda experimentală se vor discuta la echilibrul soluție concentrată—solvit solid, în cadrul capitolului «Echilibre de faze».

Capitolul 1.2

ECHILIBRE ÎNTRE FAZE

1.2.1. Considerații teoretice

Din punctul de vedere al compoziției se pot deosebi sisteme omogene, adică sisteme în care proprietățile sunt aceleași în orice punct al sistemului, și sisteme eterogene, în care se pot distinge două sau mai multe domenii omogene (denumite și faze). O fază poate fi alcătuită din una sau mai multe specii de molecule, adică poate fi constituită dintr-un component pur (de exemplu H_2O, l) sau dintr-o soluție (de exemplu soluție apoasă de $NaCl$). După numărul de faze un sistem eterogen poate fi bifazic, trifazic etc.

Din punct de vedere termodinamic un sistem eterogen se consideră în echilibru atunci când potențialul chimic al unui component i , notat cu μ_i , are aceeași valoare în toate fazele sistemului. Dacă $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ sunt fazele sistemului, iar i un component dat al sistemului, atunci pentru starea de echilibru se poate scrie condiția generală de echilibru între fazele unui sistem eterogen sub forma:

$$\mu_1^2 = \mu_1^3 = \dots = \mu_1^\Phi \quad (\text{I.129})$$

Informații asupra numărului maxim de faze Φ care coexistă în echilibru, în anumite condiții de presiune și temperatură, se pot obține prin aplicarea legii fazelor a lui Gibbs:

$$G_L = C - \Phi + 2 \quad (\text{I.130})$$

unde: C — numărul de componenți; G_L — numărul gradelor de libertate ale sistemului (adică numărul parametrilor care pot lua valori arbitrare între anumite limite fără ca numărul fazelor sistemului să se modifice); cifra 2 se referă la P și T .

Posibilitatea transformării unei faze în alta se obține pe baza principiului «constrângerii minime», sau a echilibrului mobil, enunțat de către Le Châtelier și Braun. Conform acestui principiu, creșterea presiunii determină transformarea fazelor cu volum mare în faze cu volum mic, iar mărirea temperaturii favorizează apariția fazelor care rezultă în urma unui proces endoterm. Astfel, topirea gheții (care are un volum specific mai mare decât apa lichidă, respectiv o densitate mai mică) este favorizată de creșterea presiunii. În ceea ce privește influența temperaturii, deoarece topirea este un proces endoterm, creșterea temperaturii va favoriza topirea gheții. La cercetarea echilibrelor eterogene se aplică simultan legea fazelor și principiul lui Le Châtelier-Braun.

În cazul unui sistem monocomponent prezent în două faze, condiția generală de echilibru între faze (ecuația (I.129)) devine:

$$\mu^2 = \mu^3 \quad (\text{I.131})$$

Din ecuația (I.131) se deduce o relație diferențială (ecuația Clapeyron), care descrie trecerea unei substanțe pure dintr-o fază în alta (de exemplu topirea, vaporizarea, sublimarea, trecerea de la o formă alotropică la alta):

$$dP/dT = \Delta H/T \cdot \Delta V \quad (\text{I.132})$$

unde: dP/dT — variația presiunii în funcție de temperatură; ΔH și ΔV — variația entalpiei, respectiv a volumului, în transformarea de fază considerată și se referă la aceeași cantitate de substanță.

Pentru echilibrul lichid—vapori ecuația (I.132), specifică unui sistem monocomponent, devine:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T \cdot \Delta V_{\text{vap}}} = \frac{\Delta H_{m, \text{vap}}}{T \cdot \Delta V_{m, \text{vap}}} \quad (\text{I.133})$$

$\Delta V_{m, \text{vap}}$ și $\Delta H_{m, \text{vap}}$ referindu-se la variația volumului molar la vaporizarea lichidului, respectiv la entalpia molară de vaporizare a lichidului dat. Mărirea dP/dT exprimă variația presiunii de vapori a unui lichid pur cu temperatura. Deoarece $\Delta H_{\text{vap}} > 0$ și $\Delta V_{\text{vap}} > 0$, rezultă că presiunea de vapori a unui lichid pur crește o dată cu mărirea temperaturii.

Pentru cazul în care faza lichidă conține mai mulți componenți,

presiunea fazei gazoase, în echilibru cu cea lichidă, depinde de natura componentilor soluției și de concentrația soluției. Presiunea totală de vapori a soluției P va fi suma presiunilor parțiale de vapori ale componentilor P_i , dacă faza de vapori se supune legilor pentru un amestec de gaze ideale. Pentru un amestec binar se scrie deci:

$$P = P_1 + P_2 \quad (\text{I.134})$$

Dacă faza lichidă este o soluție cu comportare ideală, atunci se poate demonstra, plecând de la condiția generală de echilibru, că presiunea parțială de vapori a unui component i depinde liniar de fracția molară a componentului dat în fază lichidă X_i , adică:

$$P_i = k_i \cdot X_i \text{ și } P_2 = k_2 \cdot X_2 \quad (\text{I.135})$$

valorile coeficienților k_1 și k_2 fiind dependente, practic, numai de temperatură. Pentru o soluție perfectă ecuația (I.135) se aplică pentru toți componentii, pe tot domeniul de concentrație (deci inclusiv pentru $X_i = 1$, ceea ce corespunde componentului pur), astfel încât se obține semnificația coeficientului k_i și anume presiunea de vapori a componentului i în stare pură P_i^0 , adică $k_i = P_i^0$. Ca urmare, pentru soluții binare perfecte rezultă:

$$P_i = P_i^0 \cdot X_i \text{ și } P_2 = P_2^0 \cdot X_2 \quad (\text{I.136})$$

Pentru soluții cu comportare neideală, pornind de la ecuația potențialului chimic care conține, în loc de fracția molară X_i , activitatea componentului i , notată cu a_i și exprimată prin ecuația:

$$a_i = \gamma_i \cdot X_i \quad (\text{I.137})$$

se obține în acest caz:

$$P_i = k_i \cdot a_i = k_i \cdot \gamma_i \cdot X_i \quad (\text{I.138})$$

unde γ_i este coeficientul de activitate care reflectă abaterea soluției de la idealitate. Valorile numerice ale mărimilor k_i și γ_i depind de alegerea sistemului de referință (de exemplu soluția de diluție infinită sau componentii puri corespunzători). O metodă de determinare a coeficienților de activitate este cea bazată pe măsurători de presiuni de vapori și va fi expusă într-o lucrare de laborator (lucrarea 2, cap. I.2).

Presiunea de vapori P deasupra unui amestec de două lichide nemiscibile se poate scrie sub forma:

$$P = P_1^0 + P_2^0 \quad (\text{I.139})$$

deoarece presiunile de vapori ale celor doi componente sunt, practic, egale cu presiunile lor de vapori din stare pură.

În cazul în care unul dintre componentii soluției (de exemplu componentul 1) este în exces mare față de celălalt, adică soluția este foarte diluată ($X_2 \rightarrow 0$ și $X_1 \rightarrow 1$), legea soluțiilor perfecte (le-

gea Raoult) se aplică doar la acest component (solventul), adică:

$$P_1^0 = P_1^0 \cdot X_1 \quad (\text{I.140})$$

Pentru componentul 2 se aplică legea lui Henry:

$$P_2 = k_2 \cdot X_2 \quad (\text{I.141})$$

unde k_2 este denumită constanta Henry.

Dacă soluția diluată conține o substanță dizolvată nevolatilă ($P_2 \cong 0$), rezultă că presiunea de vapori a unei asemenea soluții P este mai mică decât cea a solventului pur corespunzător, adică:

$$P \cong P_1 = P_1^0 \cdot X_1 \quad (\text{I.142})$$

fenomenul fiind cunoscut sub denumirea de tonometrie. O consecință a scăderii presiunii de vapori a soluției față de solventul pur este creșterea temperaturii sale de fierbere față de solventul dat (fenomen cunoscut sub denumirea de ebulioscopie). Temperatura de solidificare a acestei soluții va fi mai mică decât a solventului pur corespunzător — fenomenul de crioscopie. Mărimea acestor denivelări, și anume a presiunii de vapori, a temperaturii de fierbere și a temperaturii de congelare a soluției față de solventul pur, depind de concentrația soluției, și nu de natura substanței dizolvate. Aceste proprietăți care depind de numărul particulelor solvite se numesc proprietăți coligative ale soluțiilor. O altă proprietate coligativă a soluțiilor este presiunea osmotică, toate cele patru proprietăți având deosebite implicații în practica chimică.

Deci în afară de echilibrul lichid—vapori în care ambii componenți sunt volatili, se întâlnește o gamă largă de echilibrare de fază, și anume: echilibrul soluție lichidă—solvent lichid (presiunea osmotică), echilibrul soluție lichidă—soluție lichidă (distribuția Nernst), echilibrul soluție—vapori de solvent (ebulioscopie), echilibrul soluție—solvent solid (crioscopie) și echilibrul solid—topitură cu multiplele sale variante. În cele ce urmează vom prezenta metode practice de studiu al celor mai semnificative tipuri de echilibre de fază, cu aplicabilitatea practică deosebită.

I.2.2. Lucrări de laborator

A. Sisteme monocomponente

A.1. ECHILIBRUL LICHID—VAPORI ȘI SOLID—VAPORI. DIAGrame DE FAZĂ

Lucrarea 1

Dependența presiunii de vapori
a unui lichid pur de temperatură.

Calculul căldurii latente molare de vaporizare

Aspecte teoretice

Presiunea de vapori a unui lichid pur este definită ca presiunea vaporilor care se găsesc în echilibru termodinamic cu faza lichidă corespunzătoare. Conform legii fazelor, definită de ecuația (I.130), pentru un sistem cu un singur component ($C=1$) distribuit în două faze ($\Phi=2$) numărul gradelor de libertate G_L este egal cu 1, astfel încât, dacă se alege temperatura ca variabilă independentă, presiunea de vapori a unui lichid dat va depinde de temperatură. Ecuația de dependență a unui lichid pur de temperatură este exprimată prin relația Clapeyron (ec. I.133)), în care variația volumului molar la vaporizare $\Delta V_{m,vap}$ poate fi scrisă în funcție de volumele molare ale substanței date în cele două faze (gaz și lichid) adică:

$$\Delta V_{m,vap} = V_{m,g} - V_{m,l} \quad (I.143)$$

Dar volumul fazei lichide poate fi neglijat în comparație cu cel al gazului, iar la presiuni relativ mici ale vaporilor, se poate aplica legea gazelor ideale, astfel încât se poate scrie că:

$$\Delta V_{m,vap} = V_{m,g} = RT/P \quad (I.144)$$

Ca urmare, ecuația (I.133) se poate rescrie sub forma simplă:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{m,vap}}{T(RT/P)} \text{ sau } \frac{dP}{dT} = \frac{P \cdot \Delta H_{m,vap}}{RT^2} \quad (I.145)$$

Ecuația (I.145) se poate reformula astfel:

$$(d \ln P / dT) = \Delta H_{m,vap} / RT^2 \quad (I.146)$$

Formele (I.145) și (I.146) sunt cunoscute sub denumirea de ecuațiile Clausius-Clapeyron, specifice echilibrului lichid—vapori, în cazul unui sistem monocomponent.

Integrarea ecuației (I.146) se poate face simplu, dacă se admite că valoarea căldurii molare latente de vaporizare $\Delta H_{m,vap}$ nu depinde de temperatură. Această afirmație este valabilă pe un domeniu îngust de temperatură, la temperaturi apropiate de temperatura punctului triplu. În acest caz se obține:

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{m, \text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + C \text{ sau } \log P = -\frac{\Delta H_{m, \text{vap}}}{2.303R} \left(\frac{1}{T} \right) + C' \quad (\text{I.147})$$

unde: C și C' — constante de integrare; $\Delta H_{m, \text{vap}}$ — căldura molară latentă de vaporizare ca medie pe domeniul dat de temperatură. Ecuațiile (I.147) se pot scrie și sub forma:

$$\ln P = -A \left(\frac{1}{T} \right) + C \text{ sau } \log P = -A' \left(\frac{1}{T} \right) + C' \quad (\text{I.148})$$

unde

$$A = \Delta H_{m, \text{vap}}/R \text{ sau } A' = \Delta H_{m, \text{vap}}/2.303 R \quad (\text{I.149})$$

Dacă integrarea ecuației (I.146) se face între două limite de temperatură T_1 și T_2 , cărora le corespund presiunile de vapor P_1 și P_2 , în ipoteza că $\Delta H_{m, \text{vap}} = \text{const}$ pe domeniul dat de temperatură, se obține:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{m, \text{vap}}}{R} \cdot \frac{(T_2 - T_1)}{T_1 \cdot T_2} \quad (\text{I.150})$$

ceea ce permite calculul căldurii molare medii de vaporizare din presiunile de vapor ale lichidului dat la două temperaturi.

Dar, pentru un domeniu mai larg de temperaturi valoarea $\Delta H_{m, \text{vap}}$ nu este riguros constantă, ci variază cu temperatura, astfel încât dependența $\ln P - (1/T)$ nu mai este liniară. Dacă se admite că variația cu temperatura este de forma simplă $\Delta H_{m, \text{vap}} = a + b \cdot T$, atunci integrarea ecuației (I.146) conduce la o relație de forma:

$$\ln P = -(A/T) + B \cdot \log T + C \quad (\text{I.151})$$

unde A , B și C sunt constante specifice lichidului dat.

Deci, dacă măsurarea presiunii de vapor a unui lichid se face pe un interval nu prea mare de temperatură, la valori ale temperaturii nu prea îndepărtate de punctul triplu, atunci se obține o dependență liniară a valorii $\ln P$ în funcție de $1/T$, redată de ecuațiile (I.147), respectiv (I.148), și formulată grafic în figura I.38.

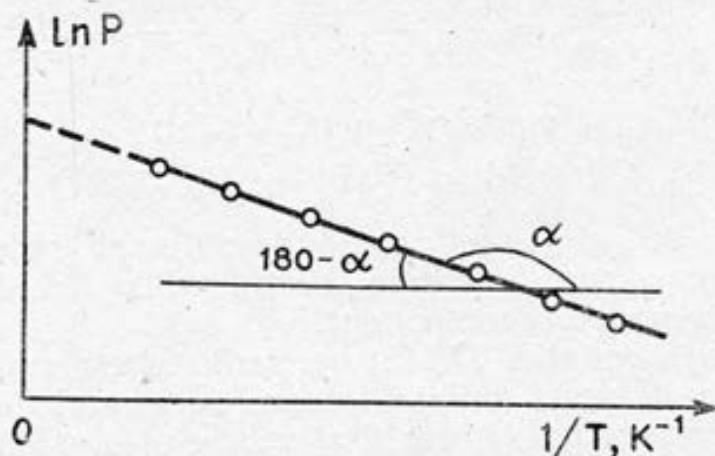


Fig. I.38. Dependenta presiunii de vapor de temperatură pentru intervale restrânse de temperatură

Determinând grafic panta acestei drepte, se poate obține valoarea căldurii molare latente de vaporizare $\Delta H_{m, \text{vap}}$:

$$\text{panta dreptei} = \operatorname{tg} \alpha = - \operatorname{tg} (180 - \alpha) = - \frac{\Delta H_{m, \text{vap}}}{R} = -A$$

și deci:

$$\Delta H_{m, \text{vap}} = R \operatorname{tg} (180 - \alpha) = A \quad (\text{I.152})$$

Ecuațiile (I.147) și (I.148) se pot scrie, prin trecerea de la logaritmi la număr, sub forma:

$$P = C_0 \cdot e^{-\Delta H_{m, \text{vap}} / RT} = C_0 \cdot e^{-A/T} \quad (\text{I.153})$$

unde $C_0 = \exp(C)$ și exprimă faptul că presiunea de vapori a unui lichid pur crește exponențial o dată cu creșterea temperaturii.

Dacă se cunoaște valoarea coeficientului A din ecuația (I.148), se poate calcula și valoarea constantei C , utilizând o pereche de valori $\ln P - (1/T)$. Valorile A și C sunt specifice unui lichid dat, pe un domeniu dat de temperatură. Cunoscând valorile A și C , se poate calcula presiunea de vapori a lichidului dat la orice temperatură din domeniul dat.

Ecuația de tipul $\ln P = -(A/T) + C$ cu valorile cunoscute pentru coeficienții A și C poate fi utilizată pentru calculul temperaturii la care presiunea de vapori a lichidului dat are o anumită valoare. Temperatura la care presiunea de vapori a lichidului egalează presiunea exterioară P_{ext} este tocmai temperatura de fierbere a lichidului T_f . Dacă $P_{\text{ext}} = 1$ atm, atunci temperatura corespunzătoare este denumită temperatură normală de fierbere T_{nf} . La presiuni mai mici decât 1 atm, lichidul fierbe la temperaturi mai mici decât T_{nf} , în timp ce la presiuni mai mari decât 1 atm, fierbe la temperaturi mai mari decât T_{nf} . Valorile temperaturilor de fierbere ale lichidelor la diverse presiuni sunt necesare pentru calcule privind distilarea la vid, fierberea sub presiune etc.

Aparatura și modul de lucru

Pentru determinarea experimentală a presiunii de vapori a unui lichid la diferite temperaturi se pot folosi metoda dinamică (denumită și metoda punctului de fierbere) și metoda statică. Metoda dinamică are la bază determinarea temperaturii de fierbere a substanței la diferite presiuni, realizate practic prin vidarea controlată a instalației, în timp ce metoda statică are la bază măsurarea nemijlocită a presiunii la o temperatură dată.

1. **Metoda dinamică.** Metoda punctului de fierbere (metoda dinamică) folosește o instalație prezentată schematic în figura I.39 și conține un balon de distilare 1 cu două gâturi, într-unul din gâturi instalându-se termometrul 2, iar în cel de al doilea un refrigerent ascendent. Un tub de cauciuc special de vid face legătura cu un vas tampon 3, care este prevăzut cu o ramificație pentru legătura cu pompa de vid și, de asemenea, cu un robinet 6 care face legătura

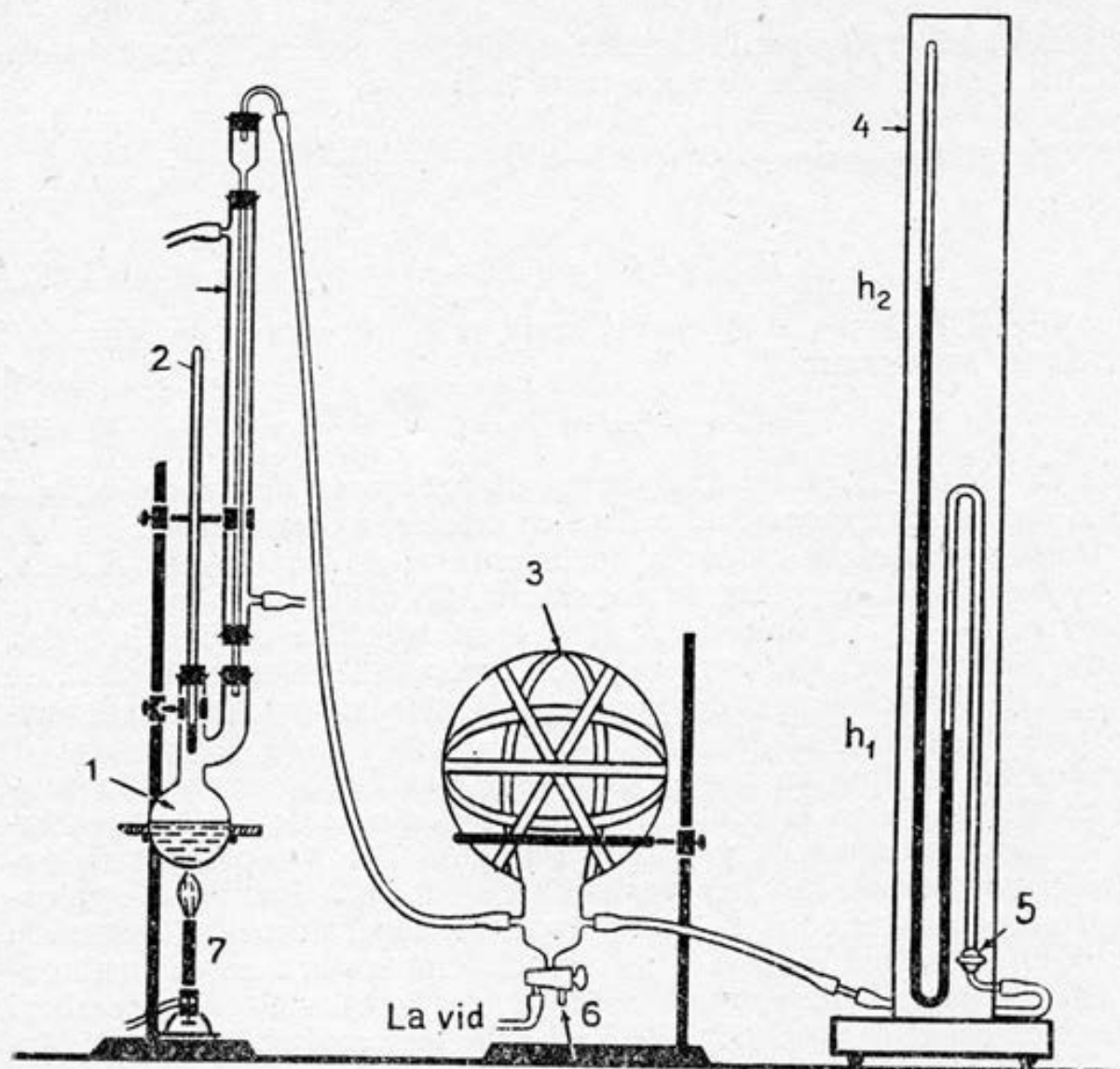


Fig. 1.39. Aparat pentru punct de fierbere

cu exteriorul. Vasul tampon este cuplat cu un manometru cu mercur cu tub închis 4 pentru măsurarea presiunii din instalație, legătura cu instalația realizându-se doar în momentul măsurării, prin robinețul 5. Încălzirea lichidului se face cu un bec de gaz 7 sau cu o manta electrică de încălzire.

În vasul 1 se introduce lichidul de studiat (apă, benzen etc.) până la cca $1/2$ din volumul său. Se verifică etanșeitățile instalației și apoi se videază instalația cu ajutorul unei pompe de vid, legătura cu exteriorul fiind opturată. În acest moment nivelul mercurului din ramura închisă scade, diferența $h_2 - h_1$ fiind egală cu P . De menționat că evacuarea instalației se poate face și vidând în prealabil vasul tampon. În acest caz vasul trebuie să fie astfel legat la instalație încât să poată fi mai întâi detașat, vidat la pompa de vid și legat apoi la instalație, vidarea sistemului efectuându-se în momentul realizării legăturii cu acest vas vidat.

Se pornește circuitul apei de răcire și încălzirea, aducând lichidul

dul la fierbere. Când temperatura s-a stabilizat, se deschide robinetul care face legătura cu manometrul și se citește denivelarea ($h_2 - h_1$) (egală cu presiunea din instalație), în momentul în care această valoare se stabilizează, notând în același moment și valoarea temperaturii de la termometrul 2. Realizarea echilibrului lichid—vapori este indicată de menținerea constantă a valorilor temperaturii și presiunii. Se înregistrează și valoarea temperaturii mediului ambiant pentru a corecta valorile presiunii citite la manometrul cu mercur. De asemenea se impune etalonarea termometrului utilizat, cu ajutorul unui lichid de etalonare, pentru care se dau în tabele date certe privind dependența temperaturii sale de fierbere de presiunea exterioară.

Se repetă măsurătorile, realizând o nouă presiune în instalație (mai mare decât cea exterioară) prin deschiderea, pentru câteva secunde, a robinetului 6, care face legătura cu exteriorul în așa fel încât înălțimea coloanei de mercur să varieze cu cca 1 cm. Prin continuarea încălzirii se restabilește echilibrul lichid—vapori și când înălțimea coloanei de mercur și a temperaturii s-au stabilizat, se citesc cele două valori. Când robinetul 6 se deschide complet, în instalație se realizează presiunea exterioară, astfel încât ultima citire va corespunde temperaturii normale de fierbere a lichidului dat. Desigur că, dacă lichidul cercetat este apa, atunci această temperatură are valoarea de 100°C , în cazul când presiunea exterioară este de 760 torr.

Interpretarea rezultatelor

Datele obținute se trec într-un tabel de forma următoare:

Nr. det.	$t, ^\circ\text{C}$	$T, \text{K} = (t, ^\circ\text{C} + 273,15)$	$P, \text{mm Hg}$	P, torr	$\ln P$	$1/T$
1						
2						
.						
.						
.						

Notă: Dacă se folosește un manometru cu mercur cu ramură deschisă, atunci presiunea de vapori a lichidului se calculează cunoscând valoarea presiunii barometrice P_{ext} , adică: $P = P_{\text{ext}} - (h_2 - h_1)$.

Pe baza datelor experimentale obținute se trasează dependențele grafice $P-T$ și $\ln P - (1/T)$. Din panta dreptei obținute, în coordonatele $\ln P - (1/T)$, se calculează valoarea căldurii latente molare de vaporizare pentru lichidul dat, aceasta fiind o valoare medie pentru domeniul dat de temperatură. Datele experimentale pot fi prelucrate statistic, după ecuațiile de regresie ale unei drepte de forma $y = mx + n$, unde: $y = \ln P$, $x = 1/T$; $m = -\Delta H_{m,\text{vap}}/R =$

$= -A$; $n = C$. Valorile cele mai probabile ale parametrilor dreptei m și n se vor calcula cu ecuațiile:

$$m = \frac{N\sum x_1 y_1 - \sum x_1 \sum y_1}{N\sum x_1^2 - (\sum x_1)^2} = -A; \quad n = \frac{\sum x_1^2 \sum y_1 - \sum x_1 \sum x_1 y_1}{N\sum x_1^2 - (\sum x_1)^2} = C \quad (I.154)$$

unde N reprezintă numărul de determinări experimentale. Valoarea $\Delta H_{m,vap} = -m \cdot R$, obținută în acest fel, se compară cu cea determinată prin metoda grafică și cea din tabelele de date și se calculează eroarea în fiecare caz în parte. Cunoscând valorile coeficienților A și C , se rescrie ecuația de tip $\ln P = -(A/T) + C$ pentru lichidul dat; cu această ecuație se poate calcula presiunea de vapori a lichidului dat la orice temperatură din domeniul studiat, în aceleași unități ca cele folosite la determinarea mărimilor A și C .

2. Metoda statică. Această metodă presupune realizarea unei instalații în care lichidul de studiat este menținut succesiv la temperaturi selectate, măsurând presiunea pe care o exercită vaporii săi saturați la această temperatură. Schița unei asemenea instalații folosită pentru un lichid ușor volatil (de exemplu eter etilic) este prezentată în figura I.40. Lichidul de cercetat se introduce într-un balon 1, imersat într-o baie de termostatare 2. Prin dopul balonului este introdus un termometru 3, iar comunicarea cu manometrul 8 se face printr-un tub prevăzut cu un robinet 4. Vasul tampon 7, legat la instalație, este prevăzut cu o ramificare 6 pentru legătura cu pompa de vid și cu o alta pentru legătură cu aerul 5.

Aerul din instalație se evacuează prin legarea sistemului la o pompă de vid, robinetul 6 fiind deschis, iar robinetele 4 și 5 închise. Apoi se închide robinetul 6 și se deschide robinetul 4, ceea ce

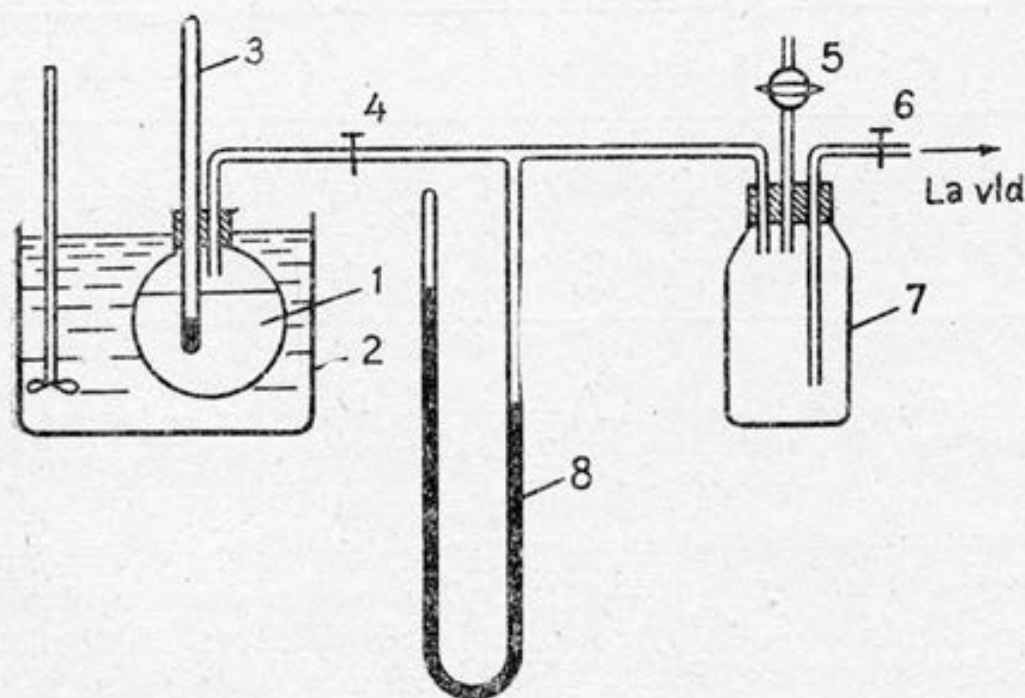


Fig. I.40. Schița unui aparat pentru determinarea presiunii de vapori a unui lichid (metoda statică)

permite vaporilor de eter să pătrundă în sistem. Operația se repetă de mai multe ori. Vasul cu eter se plasează în baia în care se prepară un amestec răcitor de gheață și apă, se lasă cca 30 min până la stabilizarea temperaturii și apoi se deschide robinetul 4 și, după atingerea echilibrului, se citește denivelarea la manometrul cu mercur. Determinările se repetă, după creșterea temperaturii în baie cu cca 3—4 grade de la o măsurătoare la alta, până se ajunge la temperatura camerei, realizându-se astfel 7—8 măsurători.

Se întocmește tabelul de date prezentat la lucrarea anterioară, interpretarea rezultatelor realizându-se în același mod.

Lucrarea 2

Determinarea presiunii de vapor a unui solid. Calculul entalpiei de sublimare

Aspecte teoretice

Substanțele solide au o anumită presiune de vapor la o temperatură dată, iar dependența acestei presiuni de temperatură poate fi exprimată prin ecuația Clausius-Clapeyron, discutată la echilibrul lichid—vapori, numai că în locul căldurii latente molare de vaporizare intervine căldura latentă molară de sublimare $\Delta H_{m, \text{subl}}$. Diagrama de fază (de echilibru) P — T a unui sistem monocomponent, care nu prezintă mai multe stări alotropice, este dată în figura 1.41 și prezintă trei curbe. Punctul O de întâlnire a celor trei curbe este cunoscut sub denumirea de punct triplu, caracterizat printr-o presiune P_{tr} și temperatura T_{tr} caracteristică pentru o substanță dată. La temperatura T_{tr} coexistă cele trei faze ale unei substanțe: solidă (s), lichidă (l) și gazoasă (g). Ecuația Clausius-Clapeyron, dedusă în lucrarea anterioară pentru echilibrul lichid—vapori, devine în acest caz:

$$\ln P = - \frac{\Delta H_{m, \text{subl}}}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + C = - \frac{A}{T} + C \quad (1.155)$$

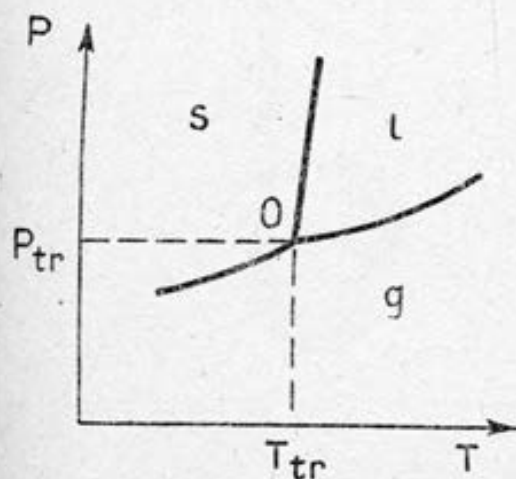


Fig. 1.41. Diagrama de fază a unui sistem monocomponent care nu prezintă stări alotropice

unde $A = \Delta H_{m, \text{subl}}/R$, iar $\Delta H_{m, \text{subl}} = \text{const.}$ Măsurând experimental valorile presiunii de vapori a solidului P la mai multe temperaturi T și reprezentând grafic $\ln P$ în funcție de $1/T$, conform ecuației (I.155), se obține o dreaptă, panta dreptei conducând la obținerea valorii $\Delta H_{m, \text{subl}}$. Dacă se măsoară și valorile presiunii de vapori a lichidului format, atunci se poate calcula valoarea $\Delta H_{m, \text{vap}}$. Dacă se cunosc valorile $\Delta H_{m, \text{vap}}$ și $\Delta H_{m, \text{subl}}$, se poate calcula valoarea căldurii latente molare de topire a substanței solide date:

$$\Delta H_{m, \text{top}} = \Delta H_{m, \text{subl}} - \Delta H_{m, \text{vap}} \quad (\text{I.156})$$

Pentru două valori date ale temperaturii și presiunii ecuația (I.150) se adaptează corespunzător echilibrului de sublimare:

$$\ln (P_2/P_1) = \Delta H_{m, \text{subl}} \cdot (T_2 - T_1)/R T_1 T_2 \quad (\text{I.157})$$

Aparatura și modul de lucru

Pentru determinarea presiunii de vapori a unei substanțe solide, urmată de determinarea presiunii de vapori a lichidului format, la încălzirea solidului până la atingerea temperaturii sale de topire, se poate utiliza metoda dinamică (instalația este prezentată schematic în figura I.42). În balonul 1 se introduce substanța de studiat (de exemplu antrachinonă), mercurul termometrului 2 fiind acoperit cu substanță. Prin tubul 3 se face legătura cu vasul tampon 4 și cu manometrul cu mercur 5. Robinetele R_1 și R_2 fac legătura instalației cu pompa de vid sau cu atmosfera. Prin cuplarea instalației la pompa de vid se evacuează aerul din instalație până

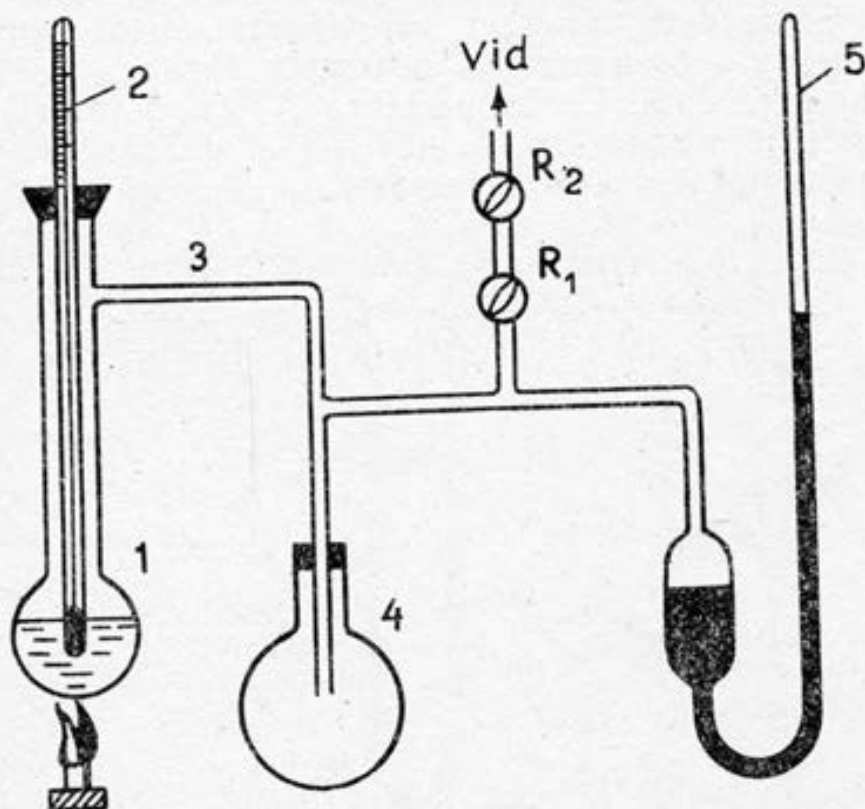


Fig. I.42. Schema instalației pentru determinarea presiunii de vapori a unei substanțe (metoda dinamică)

la o presiune cât mai mică (câțiva cm Hg). Robinetul R_1 se închide, iar prin rotirea corespunzătoare a robinetului R_2 se face legătura dintre pompa de vid și atmosferă. Se încălzește apoi substanța solidă din vasul 1, cât mai uniform posibil, urmărind variația temperaturii la termometrul 2. Temperatura va crește până în momentul în care presiunea de vapori a substanței egalează presiunea din instalație, după care rămâne constantă. Se notează această valoare a temperaturii și în același moment se citește și presiunea la manometrul 5.

Se va face o nouă determinare, la o presiune mai mare, prin admisia unei cantități de aer în instalație prin intermediul robinetelor R_1 și R_2 care se țin deschise un timp foarte mic, astfel încât denivelarea să varieze cu câțiva mm Hg. Se continuă încălzirea și se urmărește temperatura, valoarea acesteia crescând din nou, până la atingerea unui nou echilibru, când valoarea temperaturii și a presiunii rămân constante. Se notează această nouă pereche de valori P — T . Citirile se continuă până când presiunea ajunge la o valoare de cca 500 mm Hg. Intre timp substanța solidă se topește astfel încât, din acest moment, se citește presiunea de vapori a substanței lichide, procedând ca mai sus.

Interpretarea rezultatelor

Datele experimentale se centralizează într-un tabel care conține t ($^{\circ}\text{C}$), T (K), P (torr), $\ln P$ și $1/T$, iar pe baza acestora:

- se trasează graficul P — T ;
- se reprezintă grafic $\ln P$ în funcție de $1/T$, când se obțin două drepte, cu pante diferite, corespunzătoare solidului și, respectiv, lichidului; din panta acestor drepte se determină valorile $\Delta H_{m,\text{subl}}$ și $\Delta H_{m,\text{vap}}$;
- se determină valorile coeficienților A și C și se scriu ecuațiile de tipul $\ln P = -(A/T) + C$ pentru solid și pentru lichid;
- se procedează la obținerea mărimilor deduse mai sus prin metoda grafică, aplicând și metoda celor mai mici pătrate și se compară cele două seturi de valori;
- se calculează $\Delta H_{m,\text{top}}$, din $\Delta H_{m,\text{vap}}$ și $\Delta H_{m,\text{subl}}$.

B. Sisteme bicomponente

B.1. ECHILIBRUL LICHID—VAPORI PENTRU SISTEME BINARE CU COMPONENTI TOTAL MISCIBILI. DIAGrame IZOBARE ȘI IZOTERME LA SISTEME IDEALE ȘI NEIDEALE

Să considerăm un sistem binar ai cărui componenți se amestecă în orice proporție în fază lichidă, conținând o fază lichidă și una gazoasă, aflate în echilibru. Conform legii fazelor (vezi (I.130)), rezultă că numărul gradelor de libertate (varianța sistemului) va

fi în acest caz: $G_L = C - \Phi + 2 = 2 - 2 + 2 = 2$. Dacă se menține constantă temperatura (sau presiunea), atunci sistemul este monovariant, adică: $G_L = 2 - 2 + 1 = 1$ și deci la o temperatură dată (sau presiune dată), presiunea de vapori (sau temperatura de fierbere) va avea o valoare bine determinată pentru o soluție de o compoziție dată.

Dacă interacțiunile dintre două molecule diferite (1 și 2) sunt de aceeași tărie ca cele dintre moleculele de același tip, atunci amestecarea celor două lichide nu este însoțită, practic, de o variație de volum sau de entalpie (soluții perfecte). În acest caz, presiunile parțiale de vapori ale celor doi componenți sunt exprimate prin ecuațiile (I.136), iar presiunea totală a soluției va fi suma celor două presiuni parțiale, adică:

$$P = P_1 + P_2 = P_1^0 X_1 + P_2^0 X_2 = P_2^0 + X_1(P_1^0 - P_2^0) \quad (\text{I.158})$$

Dacă se reprezintă grafic mărimile P_1 , P_2 și P în funcție de compoziția fazei lichide X_1 , atunci, conform ecuațiilor (I.136) și (I.158), se obțin dependențe liniare pentru temperatură constantă, numite diagrame izoterme (figura I.43). Întrucât concentrația fazei lichide este reprezentată prin fracțiile molare X_1 și X_2 , iar compoziția fazei de vapori este diferită de compoziția fazei lichide, fracțiile molare corespunzătoare sunt X_1' și X_2' . Considerând că vaporii se comportă ca un amestec de gaze ideale, compoziția fazei gazoase va fi:

$$X_1' = P_1/P \text{ și } X_2' = P_2/P \quad (\text{I.159})$$

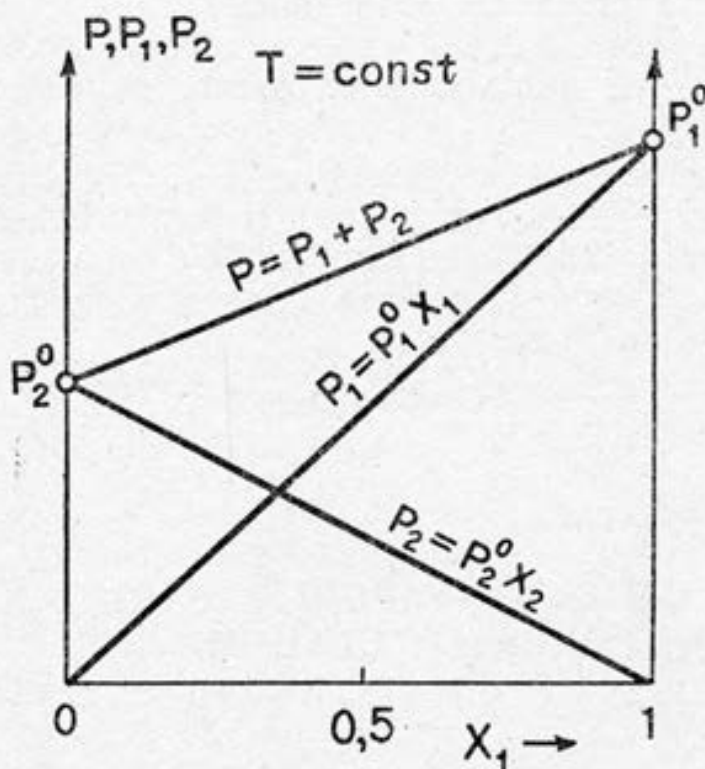


Fig. I.43. Diagrama izotermă pentru o soluție perfectă (componentul 1 este mai volatil decât 2)

Soluția lichidă fiind cu comportare perfectă ($P_1 = P_1^0 X_1$ și $P_2 = P_2^0 X_2$), rezultă că:

$$X'_1 = P_1^0 \cdot X_1 / P \text{ și } X'_2 = P_2^0 \cdot X_2 / P \quad (\text{I.160})$$

sau:

$$X'_1 / X_1 = P_1^0 / P \text{ și } X'_2 / X_2 = P_2^0 / P \quad (\text{I.161})$$

Deoarece, în cazul prezentat, $P_1^0 > P$ și $P_2^0 < P$, pe tot domeniul de concentrație, rezultă că $X'_1 > X_1$ și $X'_2 < X_2$, adică faza de vapori este mai bogată în component mai volatil (componentul 1) decât faza lichidă cu care este în echilibru. Aceasta stă la baza operației de separare a componentilor 1 și 2 prin distilare.

Pentru o presiune dată, temperatura de fierbere a unei soluții lichide T_f , se modifică în mod continuu o dată cu compoziția, iar prezentarea corespunzătoare în coordonate $T_f - X_1$ este tocmai diagrama izobară a sistemului studiat. Pentru o soluție binară perfectă temperatura de fierbere a soluției scade în mod continuu o dată cu creșterea fracției molare X_1 , de la $T_{f,2}$ — temperatura de fierbere a lichidului greu volatil în stare pură, până la $T_{f,1}$ — temperatura de fierbere a lichidului mai volatil (ușor volatil) în stare pură, dacă presiunea exterioară P_e este constantă. Într-adevăr, deoarece, conform definiției, la temperatura de fierbere presiunea de vapori a soluției P este egală cu presiunea exterioară P_e , din ecuația (I.158), se obține:

$$X_1 = (P_e - P_2^0) / (P_1^0 - P_2^0) \quad (\text{I.162})$$

La o temperatură T_f , cuprinsă între $T_{f,1}$ și $T_{f,2}$, presiunile de vapori ale celor doi componenți în stare pură au valori bine definite (valori ce pot fi găsite în tabelele de date sau se calculează conform dependenței presiunii de vapori a unui lichid pur de temperatură) astfel încât, din ecuația (I.162) se poate calcula, pentru o presiune exterioară dată, compoziția soluției lichide corespunzătoare X_1 . Cu aceste valori se trasează curba de fierbere: $T_f = T_f(X_1)$. Frația molară a componentului 1 în faza de vapori X'_1 se calculează cu ecuația:

$$X'_1 = P_1 / P_e = P_1^0 \cdot X_1 / P_e \quad (\text{I.163})$$

și deci se poate construi și curba de condensare $T_f = T_f(X'_1)$.

În figura I.44 se prezintă diagrama izobară pentru un sistem binar cu comportare perfectă. Din diagramă se observă că, trasând o izotermă la o valoare dată T_f (exprimată prin linia orizontală AB), aceasta va intersecta ambele curbe de echilibru, intersecția cu curba de fierbere conducând la o anumită valoare X_1 (exprimată prin punctul C), iar intersecția cu curba de condensare la o anumită valoare X'_1 (exprimată prin punctul D). Valorile X_1 și X'_1 astfel obținute exprimă compoziția fazei lichide și, respectiv, a fazei de vapori, în echilibru cu aceasta, la temperatura dată T_f .

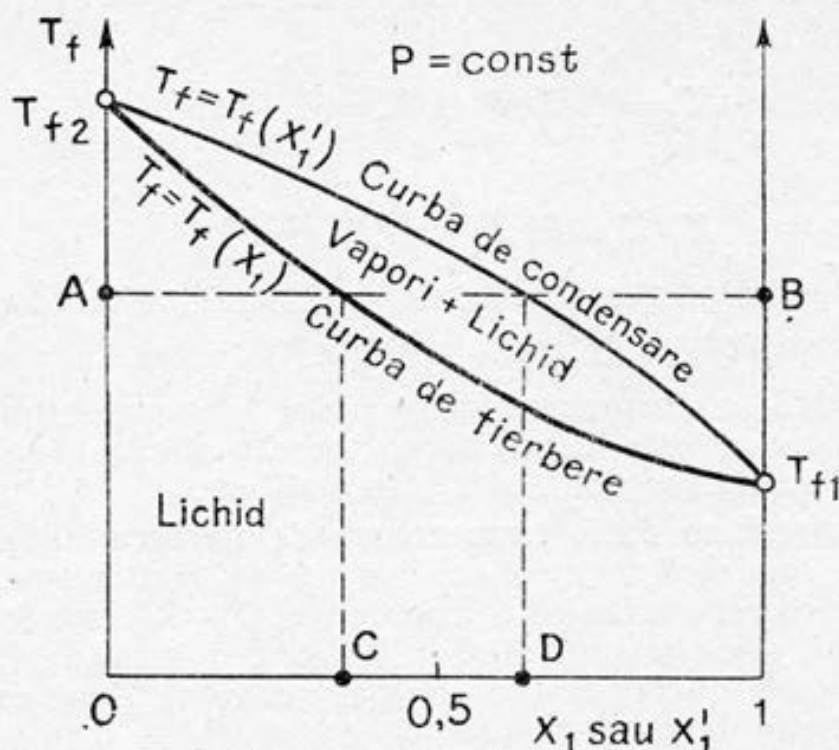


Fig. 1.44. Diagrama izobară a unui sistem binar cu comportare perfectă

Diagrama izobară temperatură—compoziție poate fi utilizată pentru analiza procesului de distilare fracționată a unei soluții binare perfecte, permițând calculul numărului teoretic de talere ale unei coloane de distilare. Pentru asemenea calcule se poate utiliza și diagrama izobară care reprezintă fracția molară a unui component în faza de vapori (X'_1) în funcție de fracția sa molară în faza lichidă (X_1), reprezentată în figura 1.45. Din această diagramă se poate determina numărul de talere teoretice ale unei coloane de distilare ca fiind numărul de trepte 1; 2; 3; 4; 5 evaporare—condensare, necesar pentru a ajunge de la compoziția inițială, reprezentată prin X_1^A , la cea propusă X_1^B . În timp ce diagonala pătratului corespunde la $X'_1 = X_1$, curba exprimă faptul că, pentru soluții perfecte, fracția molară a componentului mai volatil, în faza de vapori X'_1 este mai mare decât valoarea fracției sale molare în faza lichidă X_1 .

Legitățile simple, exprimate de ecuațiile și dependențele grafice discutate mai sus, sunt respectate doar de soluțiile obținute din componenți cu structură apropiată (de exemplu: clobenzen—brombenzen, *n*-octan—izooctan).

Majoritatea soluțiilor se abat însă de la proprietățile soluțiilor perfecte, componenții soluției diferind mult din punct de vedere chimic și acestea sunt denumite soluții neideale (reale). Pentru aceste soluții presiunile parțiale de vapori ale componentilor și presiunea (totală) de vapori a soluției diferă de valorile calculate cu ecuațiile de la soluțiile perfecte, prezentând abateri pozitive sau negative de la idealitate. Abateri pozitive de la idealitate ($P_1 > P_1^0 \cdot X_1$;

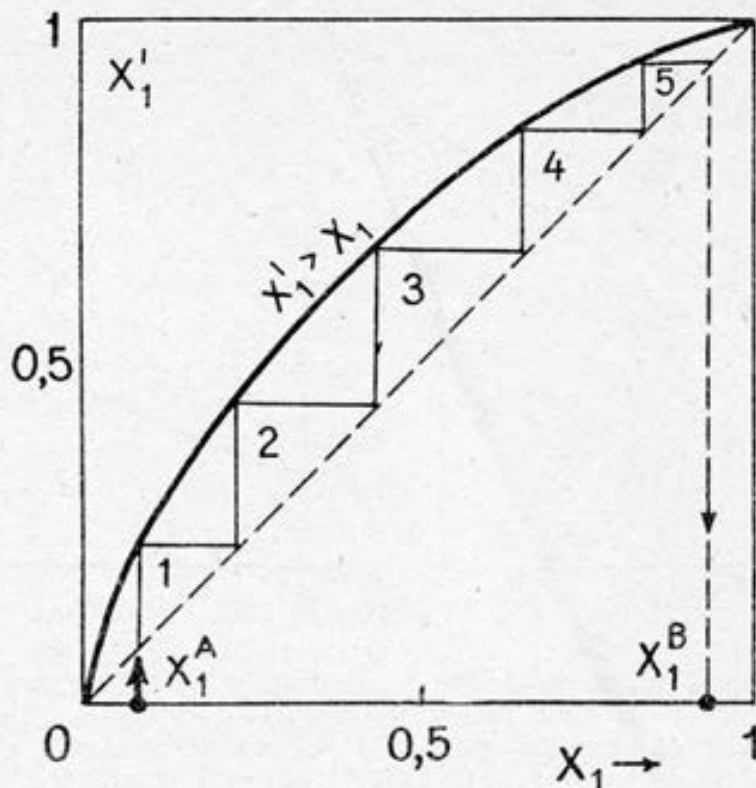


Fig. I.45. Diagrama $X'_1 - X_1$ pentru o soluție perfectă (componentul 1 este cel ușor volatil)

$P_2 > P_2^0 \cdot X_2$ și $P > (P_1^0 \cdot X_1 + P_2^0 \cdot X_2)$ apar la sistemele la care: a) unul sau ambii componenți sunt polari; b) sunt prezente asociații moleculare între moleculele de același tip sau disociații electrolitice; c) sunt diferențe mari între dimensiunile celor două tipuri de molecule. O astfel de comportare se întâlnește la sistemele: benzen—acetonă, benzen—etanol, sulfură de carbon—acetonă, tetraclorură de carbon—metanol, soluții de polimeri. În cazul în care între moleculele de tip diferit se formează asociații moleculare (de exemplu legături de hidrogen), atunci abaterea de la idealitate este negativă. O asemenea abatere de la idealitate prezintă sistemele: acetonă—cloroform, eter etilic—cloroform, piridină—apă etc.

În figura I.46 se prezintă cazul unei soluții neideale cu abateri pozitive de la idealitate, în varianta în care presiunea totală de vapori variază monoton cu compoziția fazei lichide. Cazul soluției neideale, cu abateri negative de la idealitate, este prezentat în fig. I.47.

Dacă presiunea de vapori a soluției variază monoton între presiunile de vapori ale celor doi componenți puri, atunci diagrama izobară $T_1 - X_1$ (sau X'_1) și diagrama $X_1 - X'_1$ au același aspect ca în cazul soluțiilor perfecte: temperatura de fierbere a acestor soluții este cuprinsă între temperaturile de fierbere ale celor doi componenți în stare pură. Pentru aceste soluții faza de vapori este mai bogată în componentul mai volatil decât soluția lichidă, ca și la soluțiile perfecte, iar prin distilarea fracționată a unor asemenea soluții de orice concentrație, se obține ca distilat componentul mai volatil și

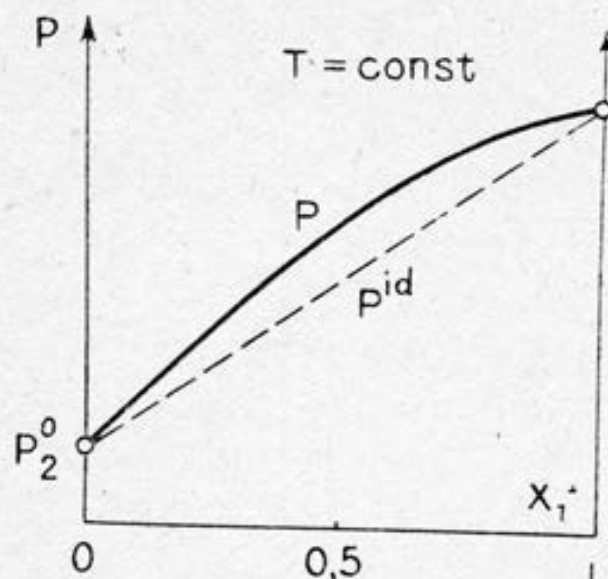


Fig. 1.46. Diagrama presiune de vapor—compoziția fazei lichide pentru o soluție neideală cu abateri pozitive de la idealitate

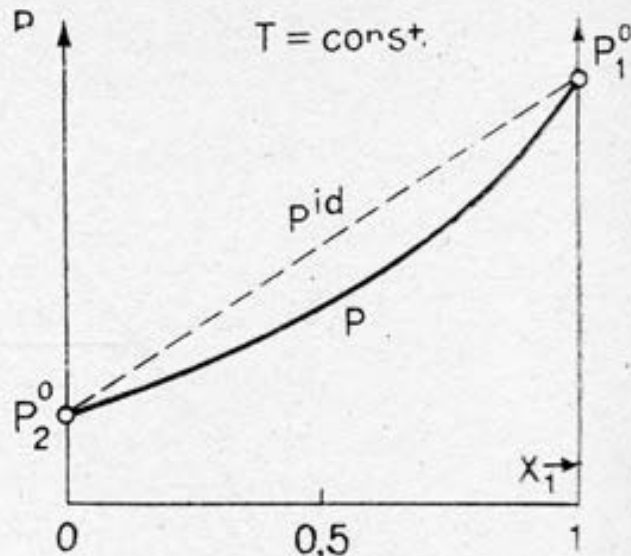


Fig. 1.47. Diagrama presiune de vapor—compoziția fazei lichide pentru o soluție neideală cu abateri negative de la idealitate

ca reziduu o soluție mai bogată în componentul mai greu volatil.

Pentru unele sisteme cu comportare neideală curba presiunii de vapor prezintă un maximum (sau un minimum) și, respectiv, curba temperaturii de fierbere prezintă un minimum (sau un maximum), ceea ce corespunde existenței unui azeotrop.

Lucrarea 1

Construirea diagramei izobare a sistemului acetonă—benzen

Se vor determina experimental, la presiunea atmosferică, temperaturile de fierbere ale unor soluții binare acetonă (1) — benzen (2), de diverse compoziții, precum și compoziția fazei de vapor și a fazei de lichide corespunzătoare. Din aceste date se va trasa diagrama de echilibru lichid—vapor în coordonatele temperatură de fierbere—compoziția fazei lichide (și compoziția fazei de vapor). Se vor compara valorile obținute experimental cu cele calculate, în ipoteza comportării ideale a amestecului studiat, utilizând ecuațiile prezentate în paragraful anterior.

Aparatura utilizată este schițată în figura 1.48 și constă dintr-o instalație specială de distilare care conține un balon pentru soluție prevăzut cu două găuri, o cameră pentru vapor în care se află un termometru, adecvat domeniului de măsură a temperaturii, un refrigerent pentru condensarea fazei de vapor, având un robinet pentru culegerea condensatului. Încălzirea soluției până

la fierbere se poate face cu un încălzitor electric introdus în soluție sau cu o sursă exterioară de încălzire. Este necesară o izolare termică a spațiului cu vapori, pentru a evita fenomenele de supra- sau subrăcire.

În balonul pentru probă se introduc cca 50 ml acetonă și se determină punctul său de fierbere la presiunea exterioară dată ($P_e = 760$ torr), care este tocmai valoarea $T_{f,1}$ (corespunzătoare la $X_1 = 1$). Se adaugă apoi, prin gâtul lateral al balonului, 1 ml de benzen peste cantitatea de acetonă existentă în balon, se assemblează instalația și apoi se aduce lichidul la fierbere. Când temperatura a atins o valoare care se menține constantă, înseamnă că s-a realizat echilibrul lichid-vapori pentru soluția dată și se notează valoarea T_f . Urmează determinarea compoziției celor două faze, aflate în echilibru la temperatura T_f , luând probe de cca 1 ml din reziduu și din distilat; pentru aflarea compoziției fazei lichide (exprimată prin X_1) se ia o probă din lichidul rămas în balonul de distilare (prin gâtul lateral), iar pentru determinarea compoziției fazei de vapori, egală cu cea a condensatului obținut (exprimată prin X'_1), se ia o probă din rezervorul refrigerentului (prin deschiderea robinetului existent la partea sa inferioară).

Pentru determinarea compoziției celor două faze, se măsoară experimental indicii de refracție ai lichidelor care constituie cele două faze și, utilizând o curbă etalon indice de refracție—compoziție (exprimată prin valoarea fracției molare a acetonei în amestec), se citesc valorile fracțiilor molare ale acetonei în faza lichidă X_1 și în faza de vapori X'_1 . Curba etalon se trasează, în prealabil măsurând indicii de refracție pentru soluții de acetonă—benzen de compoziții strict cunoscute, precum și pentru cei doi componenți puri. Utilizarea analizei refractometrice are avantajul de a fi rapidă, necesitând și cantități mici de substanțe.

Se repetă determinările utilizând cantități crescânde de benzen care se adaugă la amestecul deja existent în vasul cu soluție. Pentru a efectua determinări la valori mari ale fracției molare a benzenului, se procedează la o a doua serie de experiențe, pornind de la benzen pur când se determină valoarea $T_{f,2}$. Se adaugă apoi cantități crescânde de acetonă (1 ml, 3 ml etc.), determinându-se T_f corespunzătoare acestor sisteme. Prin cele două serii de experi-

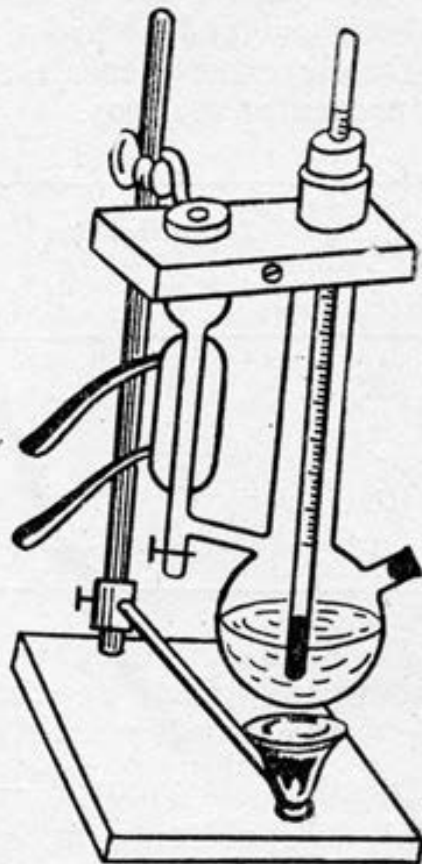


Fig. 1.48. Aparat pentru studiul echilibrului lichid-vapori în sisteme binare

ente se acoperă tot domeniul de compoziție (cca 10 soluții) pentru sistemul acetonă—benzen.

Datele experimentale se vor centraliza sub forma unui tabel ca cel prezentat mai jos.

Nr. det.	Temperatura de fierbere t_f , °C	Indice de refracție n al reziduului	Compoziția reziduului X_1	Indice de refracție n' al distilatului	Compoziția distilatului X'_1
1					
2					
.					
.					
12					

Pe baza acestor date se trasează curba de fierbere și curba de condensare, adică se construiește diagrama izobară $T_f—X_1$ (sau X'_1) corespunzătoare sistemului acetonă—benzen. De asemenea se trasează diagrama $X_1—X'_1$ pentru sistemul dat și se interpretează rezultatele obținute în legătură cu posibilitatea de separare prin distilare a celor doi componenți.

Pe de altă parte, se calculează mărimile necesare trasării diagramei izobare a acestui sistem, în ipoteza comportării ideale. Pentru aceasta se aleg valori ale temperaturii, cuprinse între temperaturile de fierbere ale acetonei (58°C) și benzenului (80,1°C) și se calculează presiunile de vapori ale celor doi componenți în stare pură, la fiecare dintre aceste temperaturi, conform ecuațiilor:

$$\text{acetonă (1)} : \ln P_1^0 = - \frac{3655,675}{T} + 17,736$$

$$\text{benzen (2)} : \log P_2^0 = 6,90522 - \frac{1211,215}{t + 220,87}$$

unde presiunea se obține în mm Hg, temperatura t fiind exprimată în °C, iar T în K. Cunoscând P_1^0 și P_2^0 la o temperatură dată T_f și știind că $P = P_e = 760$ torr, se pot calcula valorile X_1 (ecuația (I.162)) și X'_1 (ecuația (I.163)). Cu aceste perechi de valori $T_f—X_1$ (și X'_1) se trasează diagrama izobară a sistemului acetonă—benzen, în ipoteza comportării ideale. Se compară datele obținute prin calcul cu cele experimentale și se trage concluzia privind abaterea comportării sistemului de la idealitate.

Diagrama izobară a unui sistem binar
cu azeotrop. Calculul coeficienților
de activitate în sistemul alcool etilic—benzen

Pentru unele soluții binare cu comportare neideală cu abateri pozitive de la idealitate curba presiunii totale de vapori a soluției prezintă un maximum (punctul M din figura 1.49), un exemplu de acest gen fiind sistemul alcool metilic—cloroform. Unele soluții neideale cu abateri negative de la idealitate prezintă un minimum în diagrama presiune—compoziție (punctul m în figura 1.50), o compoziție de acest fel manifestând sistemul acetonă—cloroform. Pentru punctul de maximum M , respectiv pentru punctul de minimum m , vaporii au aceeași compoziție ca și lichidul din care au provenit ($X_1 = X_1'$) și sistemul se numește azeotrop. Dacă curbele presiunii de vapori prezintă un maximum, respectiv un minimum (pentru care $X_1 = X_1'$), curbele de fierbere și de condensare vor prezenta, la această concentrație specifică azeotropului, un minimum, respectiv un maximum, comun pentru ambele curbe (figurile 1.51 și 1.52). Punctul de maximum, respectiv minimum, în curbele $T_f - X_1$ (sau X_1'), corespunde compoziției amestecului azeotrop, amestec care fierbe la o temperatură constantă, bine definită. În timpul fierberii unui amestec de lichide cu compoziție azeotropă temperatura rămâne constantă și nu se schimbă compoziția soluției, asemănător cu cazul în care se fierbe un lichid pur. Pentru sistemele la care presiunea totală de vapori prezintă un maximum, iar curba de fier-

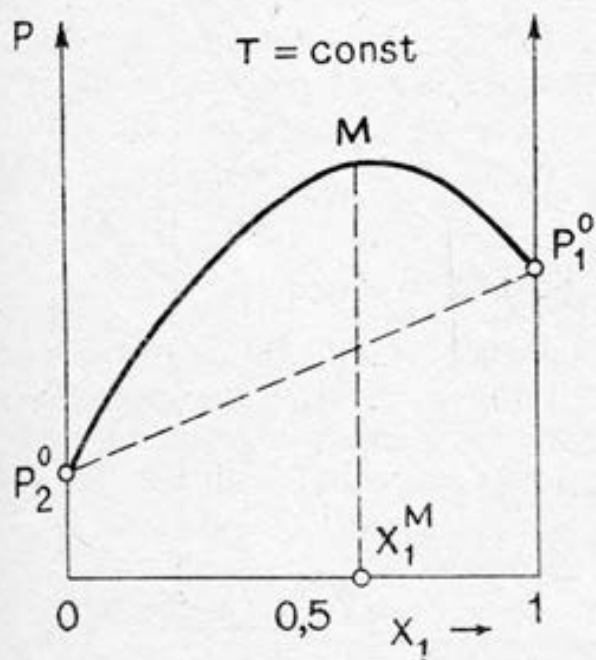


Fig. 1.49. Diagrama izotermă pentru un sistem cu abateri pozitive care prezintă azeotrop

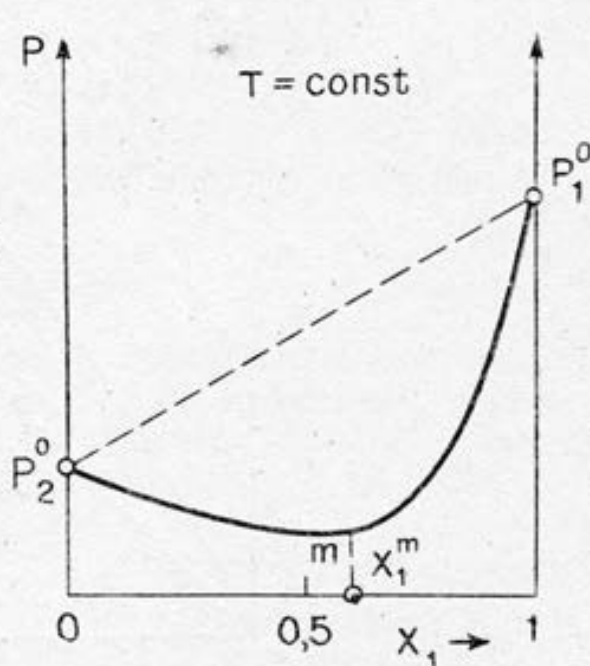


Fig. 1.50. Diagrama izotermă pentru un sistem cu abateri negative care prezintă azeotrop

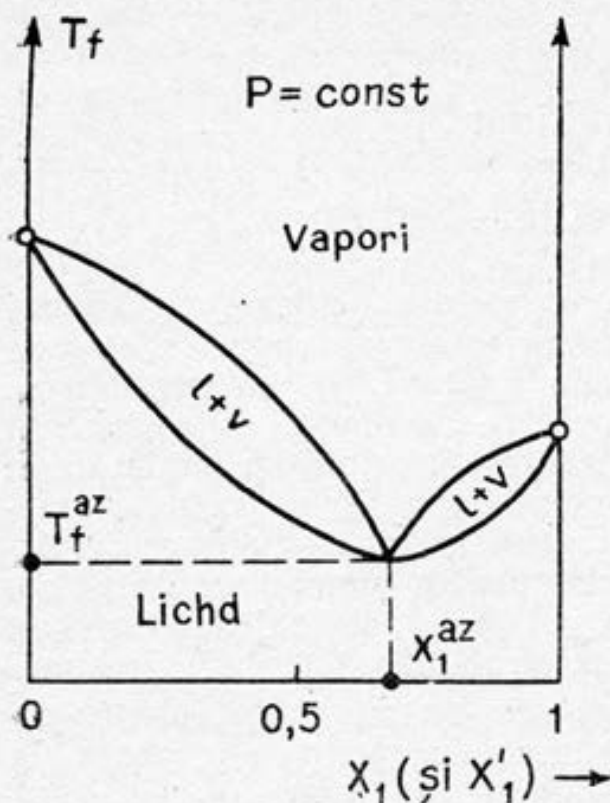


Fig. 1.51. Diagrama izobară $T_f - X_1$ (și X'_1) cu punct de minimum

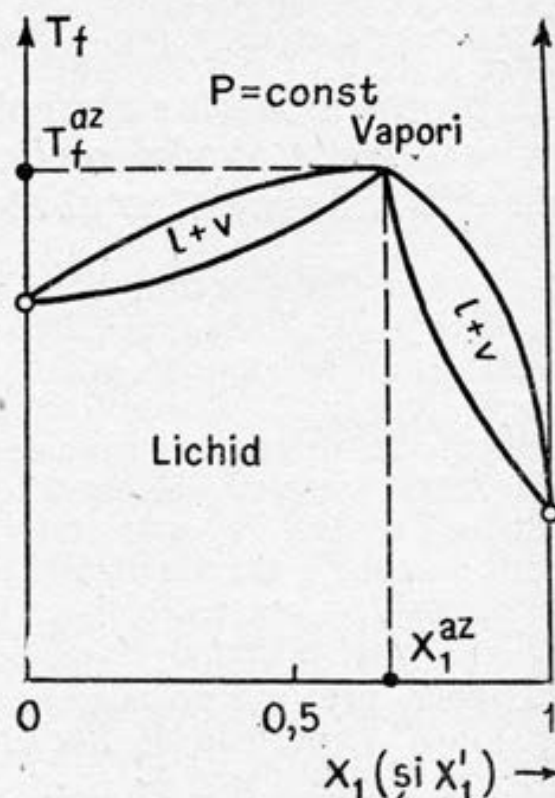


Fig. 1.52. Diagrama izobară $T_f - X_1$ (și X'_1) cu punct de maximum

bere și curba de condensare prezintă un minimum, la aceeași compoziție X_1^M , diagrama $X'_1 - X_1$ prezintă un punct de inflexiune la aceeași compoziție (fig. 1.53). Prezența unui azeotrop are ca rezultat

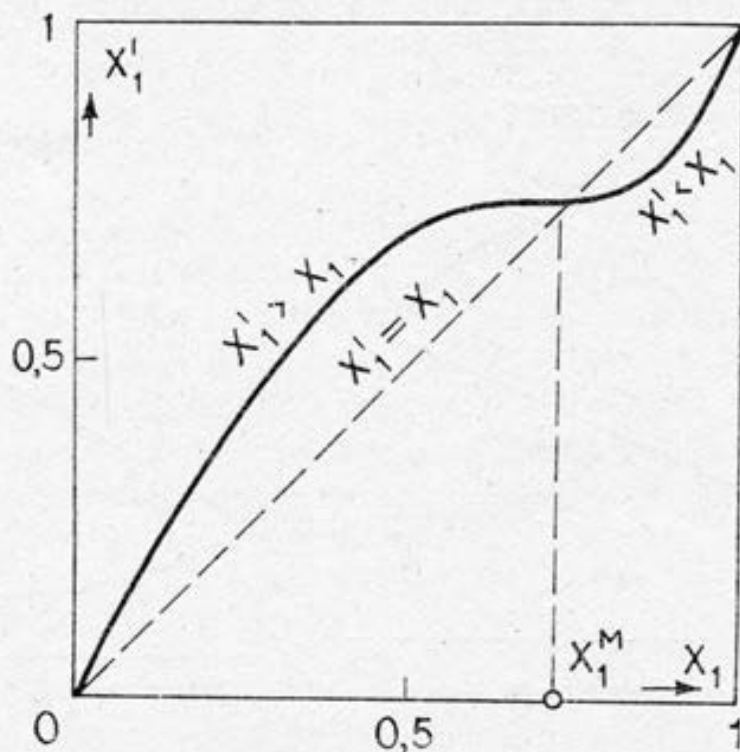


Fig. 1.53. Diagrama izobară compoziția vaporilor - compoziția lichidului pentru un sistem cu azeotrop

faptul că cele două lichide nu se mai pot separa prin distilare obișnuită; în acest caz se recurge la așa-numită distilare azeotropă în care azeotropul inițial se «sparge» prin adăugarea unui al treilea component (antrenant), care modifică volatilitatea relativă a componentelor în amestec.

Pentru soluția binară neideală dată, conform ecuației (I.138), se poate scrie:

$$P_1 = K_1 \cdot \gamma_1 \cdot X_1 \text{ și } P_2 = K_2 \cdot \gamma_2 \cdot X_2 \quad (\text{I.164})$$

$$P = P_1 + P_2 = K_1 \cdot \gamma_1 \cdot X_1 + K_2 \cdot \gamma_2 \cdot X_2 \quad (\text{I.165})$$

unde valorile numerice K_1 și γ_1 depind de alegerea sistemului de referință. În ipoteza alegerii unui sistem de referință simetric (componente puri corespunzători), ecuațiile (I.164) și (I.165) devin:

$$P_1 = P_1^0 \cdot \gamma_1 \cdot X_1 \text{ și } P_2 = P_2^0 \cdot \gamma_2 \cdot X_2 \quad (\text{I.166})$$

$$P = P_1 + P_2 = P_1^0 \cdot \gamma_1 \cdot X_1 + P_2^0 \cdot \gamma_2 \cdot X_2 \quad (\text{I.167})$$

Din ecuațiile (I.166) rezultă posibilitatea de determinare a valorilor coeficienților de activitate a celor doi componente, γ_1 și γ_2 :

$$\gamma_1 = P_1/P_1^0 \cdot X_1 \text{ și } \gamma_2 = P_2/P_2^0 \cdot X_2 \quad (\text{I.168})$$

Dar presiunile parțiale se pot scrie în funcție de presiunea totală a soluției și fracțiile molare ale celor doi componente în faza de vapori (vezi (I.159)), astfel încât:

$$\gamma_1 = P \cdot X_1'/P_1^0 \cdot X_1 \text{ și } \gamma_2 = P \cdot X_2'/P_2^0 \cdot X_2 \quad (\text{I.169})$$

Deci la o presiune dată P și o temperatură dată T , la care se cunosc valorile P_1^0 și P_2^0 , valorile γ_1 și γ_2 depind de compoziția fazelor în echilibru.

Pentru un amestec azeotrop, fracția molară a fiecărui component are aceeași valoare în faza lichidă și în faza de vapori ($X_1 = X_1'$ și $X_2 = X_2'$) și ca urmare, conform ecuației (I.169), coeficienții de activitate $\gamma_{1,az}$ și $\gamma_{2,az}$ pentru soluția azeotropă sunt redați de ecuațiile:

$$\gamma_{1,az} = P/P_1^0 \text{ și } \gamma_{2,az} = P/P_2^0 \quad (\text{I.170})$$

Coeficienții de activitate sunt funcții de concentrație, temperatură și presiune, dar, pentru o soluție binară de neelectrolit dependența de concentrație poate fi adesea reprezentată într-o bună aproximație, prin ecuația van Laar scrisă sub forma:

$$\log \gamma_1 = \frac{A_1}{\left[1 + \frac{A_1}{A_2} \cdot \frac{X_1}{X_2}\right]^2} \text{ și } \log \gamma_2 = \frac{A_2}{\left[1 + \frac{A_2}{A_1} - \frac{X_2}{X_1}\right]^2} \quad (\text{I.171})$$

unde coeficienții van Laar A_1 și A_2 sunt funcții de temperatură și presiune. Variațiile de presiune au o influență destul de mică, de-

pendența de temperatură fiind ceva mai mare; dar pe un domeniu de 10 sau 20 de grade nici parametrul temperatură nu va influența decât foarte puțin valoarea coeficientului de activitate. Dacă s-ar cunoaște valorile A_1 și A_2 , atunci ecuațiile (I.171) ar permite calculul rapid al coeficienților γ_1 și γ_2 pentru diferite soluții. Valorile A_1 și A_2 se pot afla, dacă se cunoaște o pereche de valori γ_1 și γ_2 pentru o soluție dată. Astfel, calculând γ_1 și γ_2 cu ecuația (I.170) pentru soluția cu compoziție azeotropă (de o compoziție X_1 cunoscută), se pot calcula valorile coeficienților van Laar din ecuația (I.171).

Experimental se va analiza sistemul alcool etilic (1)—benzen (2) care prezintă un azeotrop. Se vor determina punctele de fierbere ale benzenului și alcoolului etilic, precum și ale unor soluții de alcool etilic și benzen de diverse compoziții, analizând și compoziția fazelor în echilibru. Pentru aceste determinări se utilizează aparatura și metoda experimentală descrisă în lucrarea anterioară.

Cunoscând temperaturile de fierbere T_f și compozițiile fazei lichide X_1 și ale fazei de vapori X'_1 , se procedează la interpretarea datelor obținute:

— se trasează diagrama T_f-X_1 (și X'_1) obținută pe baza datelor experimentale și se determină poziția azeotropului (temperatura de fierbere și compoziția);

— se construiește diagrama $X_1-X'_1$ și se citește, la intersecția curbei experimentale cu diagonala ($X_1=X'_1$), compoziția azeotropului care corespunde minimului din diagrama izobară;

— se calculează coeficienții de activitate ai celor doi componenți pentru amestecul azeotrop (vezi (I.170)), cunoscând că $P=P_e=760$ torr, iar ecuațiile de dependență a presiunilor de vapori ale celor doi componenți cu temperatura sunt:

$$\begin{array}{ll} \text{alcool etilic} & \log P_1^0 = 8,11576 - \frac{1595,76}{t+226,5} \\ (1) & \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} \text{benzen} & \log P_2^0 = 6,90522 - \frac{1211,215}{t+220,87} \\ (2) & \end{array}$$

unde presiunea este exprimată în mm Hg, iar t în grade Celsius;

— se calculează valorile coeficienților van Laar A_1 și A_2 , utilizând ecuația (I.171), în care se cunoaște perechea de valori γ_1 și γ_2 , corespunzătoare unei anumite valori X_1 (caracteristică amestecului azeotrop) (vezi punctul anterior);

— se scriu ecuațiile van Laar pentru cei doi componenți și se calculează apoi valorile γ_1 și γ_2 corespunzătoare diverselor soluții; se compară valorile astfel obținute cu cele calculate cu ecuația (I.169), care presupune cunoașterea compoziției vaporilor, operație mai greu de realizat cu exactitatea necesară;

— se discută posibilitatea de separare a celor doi componenți prin distilare.

Se propune analiza echilibrului lichid—vapori pentru sistemul acetonă—cloroform, utilizând același procedeu experimental ca cel descris mai sus.

Lucrarea 3

Determinarea masei molare a unei substanțe nevolatile prin măsurători ebulioscopice

Se propune determinarea masei molare a unui solvit nevolatil, măsurând experimental creșterea temperaturii de fierbere a soluției față de temperatura de fierbere a solventului pur corespunzător.

Aspecte teoretice

Dacă se dizolvă un solvit nevolatil (2) într-un solvent (1), se constată experimental că presiunea de vapori a soluției obținute este mai mică decât cea a solventului pur. Ca urmare, temperatura de fierbere a soluției T_f este mai mare decât cea a solventului pur corespunzător $T_{f,1}$, ambele temperaturi fiind măsurate la aceeași presiune exterioară. Deoarece substanța dizolvată este nevolatilă, atât în cazul solventului pur, cât și în cazul soluției, faza de vapori este formată numai din vaporii solventului. Dacă soluția este suficient de diluată, atunci comportarea sa se supune legii lui Raoult, iar fracția molară a solventului în soluție X_1 este corelată de entalpia molară de vaporizare a solventului $\Delta H_{m,vap,1}^0$, la punctul de fierbere T_f al soluției prin relația:

$$[\partial \ln X_1 / \partial T]_P = -\Delta H_{m,vap,1}^0 / RT_f^2 \quad (I.172)$$

Admițând că entalpia molară de vaporizare este independentă de temperatură, ecuația (I.172) poate fi ușor integrată punând condiția că, pentru $X_1=1$ (solvent pur), T_f devine $T_{f,1}$ (temperatura de fierbere a solventului pur), când rezultă:

$$\ln X_1 = -\frac{\Delta H_{m,vap,1}^0}{R} \left(\frac{T_f - T_{f,1}}{T_f \cdot T_{f,1}} \right) \quad (I.173)$$

Notând $(T_f - T_{f,1}) \Theta_e = \Delta T_f$ și aproximând că $T_f \cdot T_{f,1} \cong T_{f,1}^2$, ecuația (I.173) devine:

$$\ln X_1 = -\frac{\Delta H_{m,vap,1}^0}{RT_{f,1}^2} \Theta_e \quad (I.174)$$

sau:

$$\theta_e = - \frac{RT_{f,1}^2}{\Delta H_{m,vap,1}^0} \ln X_1 \quad (I.175)$$

Relația (I.175) se poate scrie în funcție de fracția molară a substanței dizolvate X_2 ; astfel știind că $X_1 = (1 - X_2)$ și că pentru soluții diluate $X_1 \gg X_2$, la dezvoltarea în serie a logaritmului $\ln X_1$, se poate reține doar primul termen, adică $\ln X_1 \cong -X_2$. În acest caz relația (I.175) se poate scrie:

$$\theta_e = \left(\frac{RT_{f,1}^2}{\Delta H_{m,vap,1}^0} \right) X_2 \quad (I.176)$$

Dacă se notează paranteza cu constanta k'_e , adică $k'_e = \frac{RT_{f,1}^2}{\Delta H_{m,vap,1}^0}$, ecuația (I.176) se poate scrie simplu:

$$\theta_e = k'_e \cdot X_2 \quad (I.178)$$

unde k'_e este o constantă specifică a solventului dat, denumită constantă ebulioscopică. Valoarea sa pentru un anumit solvent se poate deci calcula conform ecuației (I.177). Pe de altă parte, valoarea k'_e s-ar putea determina pe baza unor măsurători experimentale ale creșterii temperaturii de fierbere θ_e a unei soluții, pentru care fracția molară X_2 a substanței este cunoscută (masa molară M_2 fiind cunoscută pentru substanța etalon). Pentru soluții foarte diluate se poate scrie că:

$$X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{(g_2/M_2)}{(g_1/M_1)} \quad (I.179)$$

unde: g_1 și g_2 — masa solventului, respectiv a solvitului; n_1 și n_2 — numărul de moli corespunzător; M_1 și M_2 — masele molare. Înlocuind valoarea fracției molare X_2 , dată de ecuația (I.179) în relația (I.178), se obține:

$$\theta_e = \frac{RT_{f,1}^2}{\Delta H_{m,vap,1}^0} \cdot \frac{M_1 \cdot g_2}{g_1 \cdot M_2} \quad (I.180)$$

Dacă se are în vedere definiția molalității m a unei soluții, adică:

$$m = \frac{(g_2/M_2)}{g_1} \cdot 1000$$

unde g_1 și g_2 se exprimă în g, iar M_2 în g/mol, relația (I.180) se poate prezenta sub forma:

$$\theta_e = \left[\frac{RT_{f,1}^2 \cdot M_1}{\Delta H_{m,vap,1}^0 \cdot 1000} \right] \left[\frac{g_2}{g_1 \cdot M_2} \cdot 1000 \right] = k_e \cdot \frac{g_2}{g_1 \cdot M_2} \cdot 1000 \quad (I.181)$$

sau:

$$\theta_e = k_e \cdot m \quad (I.182)$$

unde s-a notat:

$$k_e = \frac{RT_{f,1}^2 \cdot M_1}{\Delta H_{m, \text{vap}, 1}^0 \cdot 1000} \quad (I.183)$$

Mărimea k_e se numește constantă ebullioscopică molală și este specifică unui solvent dat. În tabelul de mai jos se dau valorile constantei ebullioscopice molale pentru câțiva solvenți uzuali. Valoarea constantei ebullioscopice molale k_e pentru un solvent dat se poate afla prin calcul (ecuația (I.183)) sau prin determinări experimentale, măsurând θ_e pentru soluții ale unor substanțe etalon (cu M_2 cunoscut) în solventul dat (ecuația (I.181)).

Tabelul I.8. Temperatura de fierbere și constanta ebullioscopică molală a unor solvenți uzuali

Solventul	$t_f, ^\circ\text{C}$	$k_e, \text{grd} \cdot \text{molal}^{-1}$
Apă	100	0,512
Metanol	64,7	0,83
Etanol	75,4	1,22
Acetonă	56,2	1,71
Benzen	80,1	2,53
Cloroform	61,2	3,63
CCl_4	76,50	5,03

Din relația (I.182) se obține semnificația fizică a constantei ebullioscopice molale k_e și anume aceasta reprezintă creșterea ebullioscopică a temperaturii de fierbere a unei soluții cu molalitatea $m=1$, față de temperatura de fierbere a solventului pur corespunzător. Relația (I.181) sugerează posibilitatea determinării masei molare M_2 a substanței dizolvate, pe baza unor măsurători experimentale ale creșterii temperaturii de fierbere θ_e a unei soluții ce conține g_2 grame de substanță dizolvată în g_1 grame de solvent, constanta ebullioscopică molală a solventului k_e fiind cunoscută:

$$M_2 = \frac{1000 \cdot k_e \cdot g_2}{g_1 \cdot \theta_e} \quad (I.184)$$

Pentru soluții neideale

$$\theta_e = \Phi \cdot k_e \cdot m \text{ sau } \Phi = \theta_e^{\text{exp}} / \theta_e^{\text{id}} \quad (I.185)$$

unde Φ este coeficientul osmotic și exprimă abaterea de la idealitate.

Aparatură și chimicale

Aparat pentru măsurarea temperaturii de fierbere (ebuliometru), termometru Beckmann, apă distilată, substanță de studiat.

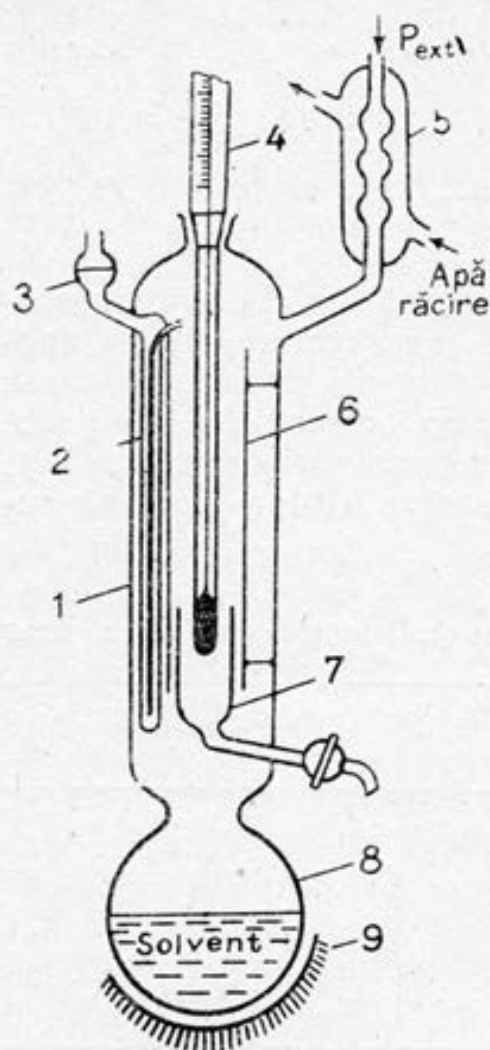


Fig. 1.54. Schița unui ebulliometru (varianta I)

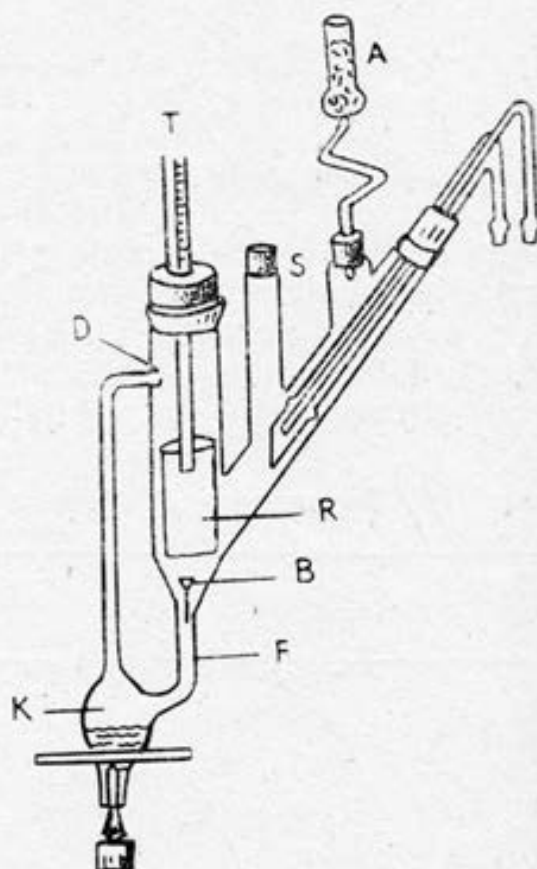


Fig. 1.55. Schița unui ebulliometru (varianta II)

Partea experimentală

Se va măsura creșterea temperaturii de fierbere a unor soluții apoase diluate ale substanței de studiat față de punctul de fierbere al apei pure utilizând ebulliometrul prezentat în figura 1.54 sau 1.55. Într-o astfel de experiență trebuie realizată temperatura de fierbere în sensul său termodinamic, adică temperatura de echilibru între faza lichidă și faza de vapori. Dacă s-ar introduce termometrul într-un lichid care fierbe, temperatura indicată de termometru ar fi mai mare decât temperatura de echilibru, deoarece lichidul de fierbere este supraîncălzit. Prin utilizarea ebulliometrului prezentat în figura 1.54 sau în figura 1.55 se exclude o supraîncălzire temporară, termometrul fiind introdus într-un amestec de lichid și vapori săi.

Utilizând ebulliometrul din figura 1.54, în balonul 8 se introduce solventul pur care este adus la fierbere prin căldura furnizată de sursa de încălzire 9. Vaporii se ridică prin tubul exterior 1 și tubul interior 6 și sunt condensați de refrigerentul 5, pus în legătură cu atmosfera. Presiunea vaporilor din aparat va fi egală cu presiunea atmosferică. Refluxul se scurge pe peretele tubului exterior,

ajungând din nou în balonul 8. Tubul de protecție 6 asigură în interiorul său o temperatură care nu este influențată de pereții mai reci ai tubului exterior 1. În bula 3, se introduce lichidul de cercetat, care poate fi solventul pur sau o soluție. Aplicând o ușoară suprapresiune, lichidul trece în tubul 2 unde se preîncălzește timp de cca 1 min. Aplicând din nou o suprapresiune prin bula 3, lichidul din tubul 2 este expulzat prin capilara din interiorul său și ajunge pe tija termometrului 4, pe care este înfășurat un fir de bumbac. Pelicula de lichid care se scurge pe tija termometrului ajunge repede la temperatura de echilibru. Lichidul care ajunge din tubul 2 la partea superioară a tije termometrului are o temperatură puțin mai scăzută decât cea de echilibru, însă prin condensarea vaporilor temperatura peliculei de lichid crește și într-o fracțiune de secundă ajunge la valoarea de echilibru. Diluarea soluției prin această condensare este neînsemnată, astfel încât se va considera că soluția care ajunge la bulbul termometrului are aceeași concentrație ca și cea introdusă în bula 3. Firul de bumbac înfășurat pe tija termometrului are rolul de a agita filmul de lichid în curgere și a-i uniformiza temperatura. Lichidul care se scurge de pe termometru este colectat în cupa 7 și evacuat pentru a nu ajunge în balonul 8.

Deoarece pe firul de bumbac de pe tija termometrului și la partea de jos a tubului 2 este reținută o anumită cantitate din lichidul utilizat în experiența anterioară, lichidul care urmează a se analiza va fi trecut de 2—3 ori peste tija termometrului pentru a evita diluarea sau concentrarea sa. Termometrul 4 este un termometru diferențial de tip Beckmann, divizat în sutimi de grad. Se va măsura creșterea temperaturii de fierbere a unei soluții apoase față de temperatura de fierbere a apei pure θ_e , iar pe baza ecuației (I.184), se va calcula masa molară a substanței dizolvate. Determinările se vor repeta pentru 5 soluții de concentrații diferite, masa molară M_2 obținându-se ca o medie aritmetică a celor cinci determinări. Mai riguros, masa molară se obține prin extrapolarea valorilor M_2 la concentrația egală cu zero, având în vedere că legea Raoult se poate aplica exact numai la diluție infinită. Cele cinci soluții ale substanței de studiat se prepară prin dizolvarea a aproximativ 0,5 g; 1 g; 1,5 g; 2 g; și 2,5 g (cântărirea se realizează la balanța analitică) în 25 ml de apă distilată. Se introduce apă distilată în balonul 8 și se încălzește până la fierbere. În bula 3 se introduce, de asemenea, apă distilată, care apoi, prin realizarea unei suprapresiuni, se trimite în tubul 2, unde este preîncălzită cca 1 min până la temperatura vaporilor. Solventul este apoi evacuat din tubul 2 astfel încât să se scurgă peste bulbul termometrului. Se urmărește temperatura și, atunci când a rămas constantă, se face citirea temperaturii de fierbere a solventului pur $T_{f,1}$. Se introduce apoi în bula 3 soluția cu substanța, a cărei masă molară M_2 trebuie determinată și se procedează ca și pentru solventul pur, notându-se temperatura de echilibru T_f . Determinarea se repetă pentru toate cele cinci concentrații.

Diferența $T_f - T_{f,1} = \theta_e$ reprezintă creșterea temperaturii de fierbere a soluției examinate.

Deoarece în timpul experienței pot varia presiunea atmosferică și deci și temperatura de fierbere, este indicat ca valoarea $T_{f,1}$ să fie verificată după fiecare experiență cu soluție.

La utilizarea ebulliometrului prezentat în figura I.55, solventul se introduce în balonul K și se încălzește până la fierbere. Solventul, împreună cu vaporii săi, trec prin tubul D și stropesc astfel tot timpul rezervorul termometrului T și deci este exclusă o supraîncălzire temporară. Lichidul cade prin tubul F în vasul de fierbere, în timp ce vaporii condensează pe refrigerentul R . Se realizează astfel un circuit închis continuu. Pentru a evita ireversibilitatea trecerii lichidului, în brațul F se găsește un con de frânare B . Substanța se introduce sub formă pastilată prin tubul S . Legătura cu aerul atmosferic se face printr-un tub cu CaCl_2 (notat cu A în figură). Aparatul trebuie protejat de curenții de aer care ar aduce erori în determinare. În balonul K se introduce o anumită cantitate de solvent (cu masa g_1) și se încălzește până când se realizează echilibrul lichid-vapori, semnalat prin menținerea constantă a temperaturii la termometrul T . Această valoare este notată cu $T_{f,1}$ și corespunde temperaturii de fierbere a solventului pur, la presiunea exterioară dată. Se adaugă apoi substanța pastilată (masa sa fiind egală cu g_2) și se citește temperatura de fierbere T_f a soluției obținute, luând aceleași precauții experimentale. Prin introducerea unei noi pastile a substanței studiate, se va obține o soluție de o concentrație mai mare și se va determina temperatura de fierbere a acesteia. Se pot face în continuare soluții de concentrații mai mari, adăugând noi cantități de substanță solidă, pentru care se determină, de asemenea, valorile T_f .

Masa molară a substanței dizolvate se va calcula cu ecuația (I.184) pentru fiecare determinare experimentală și apoi se va face media aritmetică a valorilor obținute. O valoare mai corectă pentru M_2 se poate obține prin extrapolarea la $g_2=0$ a valorilor M_2 , obținute pentru diverse determinări, care corespund la valori diferite ale masei de substanță dizolvată g_2 .

Notă: Valorile θ_e citite pe scara termometrului Beckmann pentru soluțiile cercetate vor fi corectate cu factorul 1,038, adică:

$$(\theta_e)_{\text{corectat}} = (\theta_e)_{\text{citit}} \cdot 1,038$$

deoarece, la temperaturi în jur de 100°C o parte din mercur este trecut în rezervorul superior și cantitatea de mercur care se dilată este mai mică.

$$g_1 = 25 \cdot 0,997 = 24,9 \text{ g;}$$

$$T_{f,1} = \dots$$

Nr. det.	g_2, g	T_f	$\frac{\eta}{(T_f - T_{f,1})_{\text{grd}}}$	$M_2, \text{g/mol}$	$\overline{M}_2, \text{g/mol}$	$M_2, \text{g/mol}$ (din graficul $M_2 = f(g_2)$)
1						
.						
.						
.						

B.2. ECHILIBRUL LICHID—VAPORI PENTRU UN SISTEM FORMAT DIN DOUA LICHIDE NEMISCIBILE

Lucrarea 4

Determinarea temperaturii de fierbere a unui amestec de lichide nemiscibile și calcularea masei molare a unuia dintre componenți

Aspecte teoretice

Unele lichide au solubilitate reciprocă foarte mică, astfel încât acestea se pot considera, practic, insolubile (nemiscibile). Un amestec de două lichide nemiscibile constă din două faze lichide, constituite din lichidele pure corespunzătoare ca, de exemplu: mercur—apă, sulfură de carbon—apă, clorbenzen—apă. Să considerăm un sistem de două lichide nemiscibile în echilibru cu vaporii săi, care sunt formați din ambii componenți. Pentru un asemenea sistem cu doi componenți, în care sunt în echilibru trei faze (soluțiile conjugate și vaporii), numărul gradelor de libertate este, conform legii fazelor (ecuația (I.130)):

$$G_L = C - \Phi + 1 = 2 - 3 + 1 = 0$$

dacă se discută diagramele izoterme ($t = \text{const}$) sau izobare ($P = \text{const}$). Această invarianță a sistemului se traduce în diagramele izoterme prin constanța mărimilor P_1 , P_2 , P în funcție de compoziție (X_1) sau prin constanța temperaturii de fierbere (în diagrama izobară) în funcție de variabila compoziție (X_1).

Insolubilitatea reciprocă a celor două lichide face ca în sistem componenții să aibă proprietăți din stare pură. Astfel presiunile parțiale de vaporii vor fi egale cu presiunile de vaporii ale componenților în stare pură ($P_1 \cong P_1^0$ și $P_2 \cong P_2^0$), iar presiunea totală va fi dată de suma presiunilor de vaporii din stare pură, la temperatura sistemului (vezi (I.139)). Deci presiunea de vaporii a unui asemenea sistem de lichide nemiscibile este mai mare decât presiunea de vaporii a fiecăruia dintre componenți și valoarea sa rămâne constantă, atât timp cât în sistem sunt prezente cele două faze. Ca urmare și temperatura de fierbere a unui asemenea amestec T_f care, prin definiție, reprezintă temperatura la care presiunea de vaporii este egală cu presiunea exterioară, rămâne constantă atât timp cât coexistă ambele lichide nemiscibile în sistem. Deci la fierbere ecuația (I.139) devine:

$$P_{\text{ext}} = P = P_1^0 + P_2^0 \quad (\text{I.186})$$

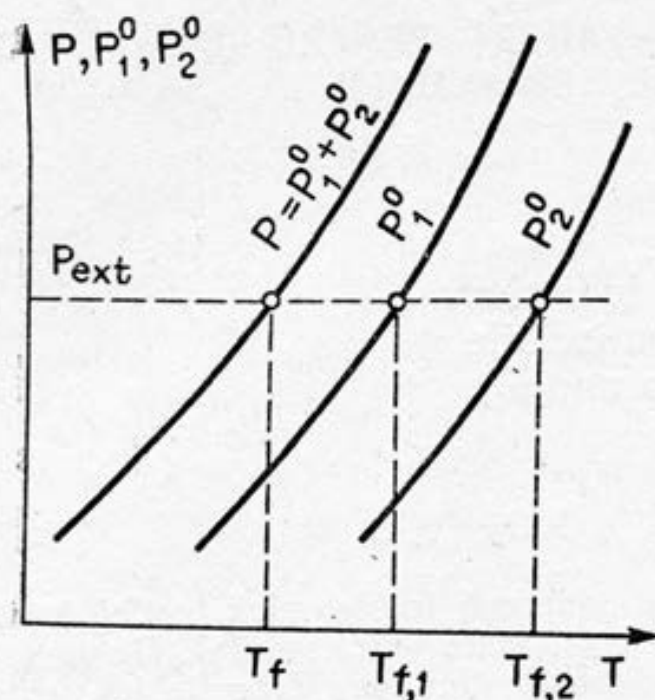
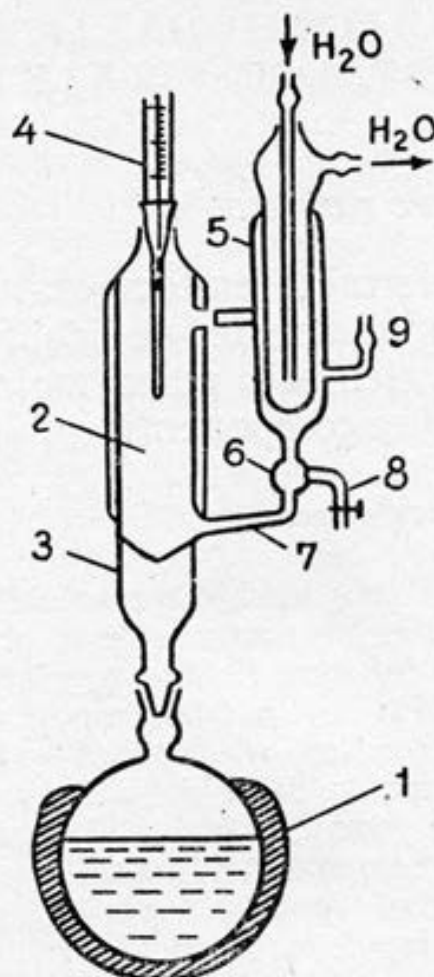


Fig. 1.56. Diagrama $P-T$ pentru un sistem de două lichide nemiscibile

Fig. 1.57. Aparat pentru studiul echilibrului lichid-vapori în cazul lichidelor nemiscibile



Temperatura de fierbere a unui sistem format din două lichide nemiscibile este mai mică decât temperaturile de fierbere $T_{f,1}$ și $T_{f,2}$ ale celor două lichide în stare pură, pentru aceeași presiune exterioară P_{ext} (figura 1.56): $T_{f,1} > T_f < T_{f,2}$. Această valoare poate fi determinată cunoscând presiunile de valori ale celor două lichide în stare pură P_1^0 și P_2^0 la diferite temperaturi (direct din date tabulate sau calculate pe baza ecuației Clausius-Clapeyron, discutată la tratarea lichidelor pure).

Dacă vaporii se comportă ca un amestec de gaze perfecte, atunci fracțiile molare ale celor doi componenți în faza de vapori X'_1 și X'_2 se pot scrie astfel:

$$X'_1 = P_1^0 / P_{ext} \text{ și } X'_2 = P_2^0 / P_{ext} \quad (I.187)$$

Ca urmare:

$$(X'_1 / X'_2) = (P_1^0 / P_2^0) \quad (I.188)$$

adică, la temperatura de fierbere a amestecului T_f și presiunea exterioară dată P_{ext} , compoziția fazei de vapori este constantă. Această constanță a compoziției vaporilor se menține până când una dintre faze dispare. Explicitând fracțiile molare X'_1 și X'_2 în funcție de masele lichidelor 1 și 2 în faza de vapori (notate cu m'_1 și m'_2) și masele molare corespunzătoare M_1 și M_2 , ecuația (I.188) devine:

$$(m'_1/M_1)/(m'_2/M_2) = P_1^0/P_2^0 \quad (\text{I.189})$$

Din ecuația (I.189) rezultă:

$$M_2 = P_1^0 \cdot m'_2 \cdot M_1 / P_2^0 \cdot m'_1 \quad (\text{I.190})$$

adică, dacă se determină experimental masele celor doi componenți în faza de vapori, la temperatura de fierbere a sistemului de lichide nemiscibile T_f , la care se cunosc presiunile de vapori ale celor doi componenți în stare pură P_1^0 și P_2^0 , se poate calcula masa molară M_2 a substanței 2, dacă valoarea M_1 este cunoscută.

Partea experimentală

Se propune studiul termodinamic al sistemului apă (1)—benzen (2) care constituie, practic, două faze lichide nemiscibile. Experimental se determină temperatura de fierbere a amestecului eterogen apă—benzen, utilizând aparatul prezentat în figura I.57. Amestecul apă—benzen se introduce în balonul 1. Coloana 3 este prevăzută cu un spațiu cu umplutură 2 pentru a realiza o suprafață de contact mai mare între vapori și fazele lichide. Pentru a evita eventualele pierderi de căldură, partea superioară a coloanei este izolată termic. Termometrul 4 indică temperatura fazei de vapori, iar refrigerentul 5 permite condensarea vaporilor ce conțin ambele substanțe. Un robinet cu trei căi 6, sudat la partea inferioară a refrigerentului, permite refluxarea condensului în blază prin tubul 7 sau culegerea acestuia într-o pâlnie de separare prin tubul 8. În instalație se menține presiunea constantă, egală cu cea atmosferică, prin intermediul tubului 9.

Amestecul de lichide este încălzit până la fierbere (pe o baie de apă sau o manta electrică) și se așteaptă realizarea echilibrului lichid—vapori, când se citește temperatura corespunzătoare. Robinetul 6, care a permis refluxarea condensului în blază, este apoi adus în poziția în care permite colectarea condensului, prin tubul 8, în pâlnia de separare.

După culegerea unei cantități suficiente de condens în pâlnia de separare, aceasta se astupă cu un dop, se lasă să se termostateze la temperatura camerei când se separă cele două faze și se cântărește. Cunosând masa pâlniei goale, se poate afla, prin diferență, masa totală a celor două faze. Prin deschiderea robinetului pâlniei de separare, se elimină faza inferioară, adică lichidul cu densitate mai mare (apa în cazul dat) și apoi pâlnia se cântărește din nou, obținând masa fazei cu densitate mai mică (benzenul în cazul dat). Desigur că, din aceste date, se poate obține acum și masa fazei apoase.

Cunosând valoarea raportului m'_2/m'_1 , conform ecuației (I.190), se poate calcula masa molară a fazei organice (faza 2), dacă se cu-

nosc valorile P_1^0 și P_2^0 (din graficul prezentat în figura I.56), la temperatura de fierbere a amestecului de lichide nemiscibile analizat.

B.3. ECHILIBRUL LICHID—LICHID PENTRU SISTEME BINARE

Lucrarea 5

Determinarea solubilității reciproce
a două lichide. Diagrame de miscibilitate

Aspecte teoretice

Unele lichide formează amestecuri omogene (sunt miscibile) doar în anumite domenii de concentrație, separate printr-un domeniu (lacună) de nemiscibilitate. Mărimea domeniului de nemiscibilitate a două lichide date depinde de temperatura de lucru. Astfel de sisteme de lichide parțial miscibile sunt amestecurile fenol—apă, eter—apă, nicotină—apă etc.

Dacă amestecarea lichidelor este caracterizată printr-o valoare dată a entalpiei de amestecare ΔH^{am} , cum entropia de amestecare ΔS^{am} este pozitivă, rezultă că semnul energiei Gibbs de amestecare va fi reglat de valoarea temperaturii: $\Delta G^{\text{am}} = \Delta H^{\text{am}} - T \cdot \Delta S^{\text{am}}$, adică pentru unele valori ale temperaturii $\Delta G^{\text{am}} < 0$ (lichidele se amestecă spontan), în timp ce pentru alte temperaturi $\Delta G^{\text{am}} > 0$ (lichidele formează două faze distincte). Să considerăm că două lichide 1 și 2, aflate la temperatura T_1 , se amestecă limitat (figura I.58) astfel încât, în domeniul de concentrație $A-B$ (corespunzător fracțiilor molare X_2^A și X_2^B), se separă în două faze. La o temperatură T_2 domeniul de nemiscibilitate se îngustează, fiind limitat de punc-

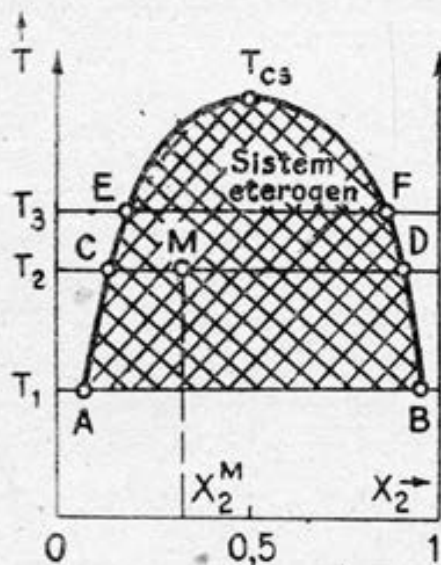


Fig. I.58. Curbă de miscibilitate cu T_{cs}

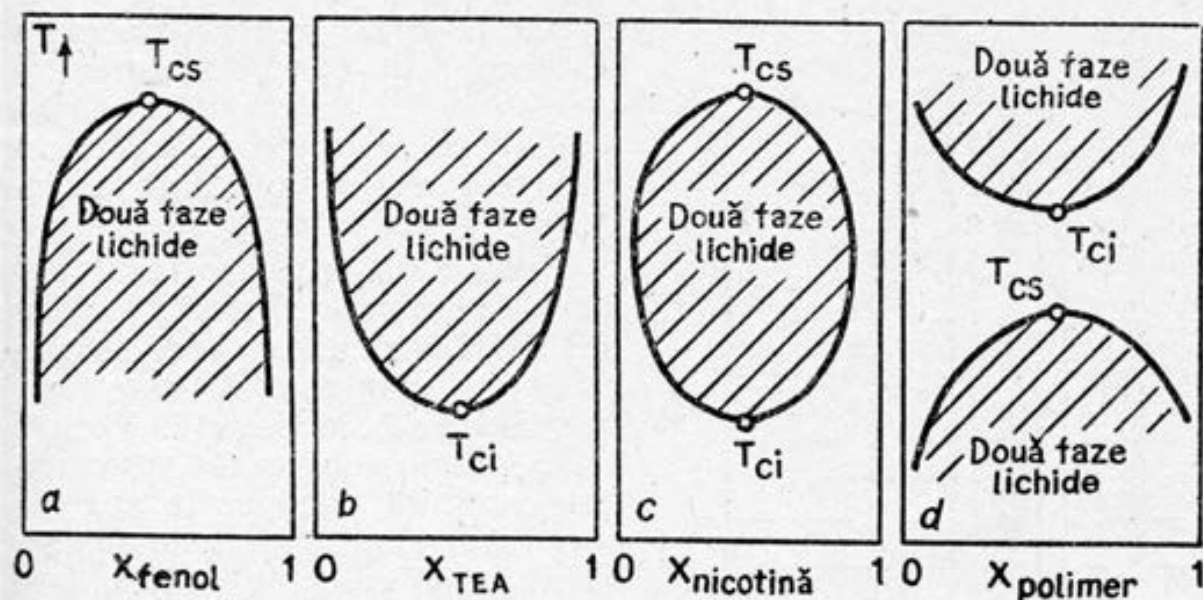


Fig. 1.59. Tipuri de curbe de miscibilitate; *a* — fenol—apă; *b* — trietilamină (TEA) apă; *c* — nicotină—apă și *d* — polimer—apă

tele *C* și *D*, iar la temperatura T_3 lacuna de miscibilitate este cuprinsă între *E* și *F*. La temperatura T_{cs} lacuna de miscibilitate dispare, lichidele devenind solubile în orice proporție la temperaturi mai mari decât T_{cs} . Această valoare a temperaturii corespunde punctului (temperaturii) critic superior de miscibilitate. Curba descrisă de punctele $ACET_{cs}FDB$ se numește curbă de solubilitate (miscibilitate). Deci pentru concentrațiile din domeniul hașurat cele două lichide formează un sistem eterogen (amestecul se separă în două faze lichide), iar pentru celelalte concentrații amestecul este omogen, adică cele două lichide sunt total miscibile.

Forma curbilor de miscibilitate temperatură—compoziție depinde de natura și intensitatea forțelor intermoleculare astfel încât, alături de forma prezentată în figura 1.58, se întâlnesc în practică alte trei forme, și anume: cu temperatură critică inferioară de solubilitate T_{ci} sau cu ambele temperaturi critice la același sistem, curbele fiind închise sau deschise (figura 1.59).

Partea experimentală

Se va trasa curba de solubilitate pentru sistemul fenol—apă, prin măsurarea temperaturii la care devin miscibili cei doi componenți, într-un amestec de o compoziție dată. Solubilitatea reciprocă a celor două substanțe la diferite temperaturi este urmărită utilizând un dispozitiv simplu, prezentat în figura 1.60. Eprubeta interioară 3 conține amestecul de studiat și este prevăzută cu un termometru 1 și un agitator 2. Această eprubetă este introdusă într-o manta de sticlă 4 și, astfel asamblată, se imersează într-o baie de apă 5. În eprubeta 3 se vor introduce succesiv amestecuri de fenol—apă de

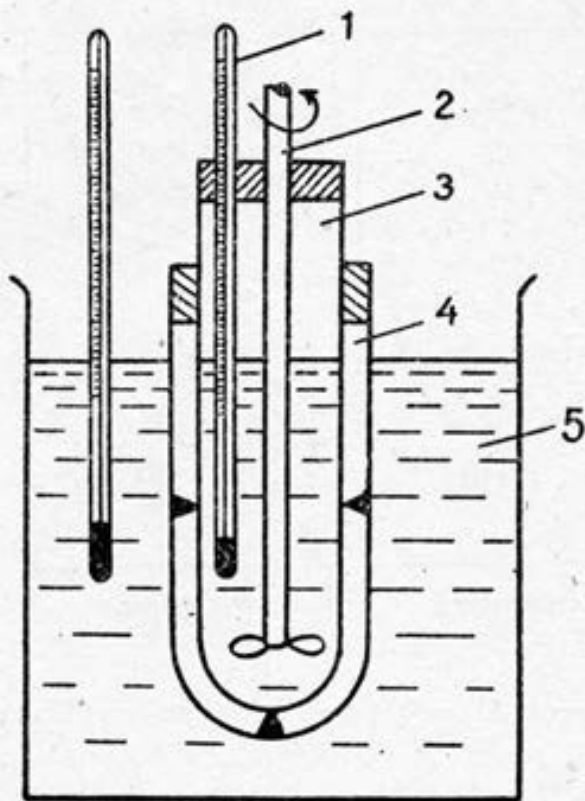


Fig. 1.60. Dispozitiv pentru studiul solubilității reciproce a două substanțe

diverse compoziții; pentru aceasta la început în eprubetă se introduce o cantitate cântărită de fenol, peste care se vor adăuga cantități crescânde de apă dintr-o biuretă pregătită în acest scop.

Eprubeta 3 cu amestecul eterogen dat se va încălzi până dispar cele două straturi și apoi se plasează în mantaua 4, care este imersată pe baia de apă. Răcirea amestecului omogenizat, sub agitare continuă, conduce la apariția unei opalescențe care este semnalul apariției celei de a doua faze lichide în amestecul dat. Temperatura la care se observă această tulburare a amestecului se notează ca fiind temperatura de separare a lichidelor în două faze (două straturi lichide). Se reia apoi experiența în sens invers, adică se încălzește controlat sistemul de lichide, separat în două straturi, no-

tând temperatura la care sistemul se omogenizează (dispare opalescența). Această ultimă valoare trebuie să fie foarte apropiată de valoarea temperaturii obținute la «dezamestecarea» lichidelor. Se efectuează media celor două valori ale temperaturii și această valoare medie se va nota alături de compoziția amestecului studiat. Determinările se repetă pentru amestecuri de alte compoziții, care să acopere întreg domeniul de amestecare între cei doi componenți, înregistrându-se valorile temperaturilor de solubilitate corespunzătoare. Se reprezintă grafic temperaturile de miscibilitate în funcție de compoziție, obținându-se, în cazul sistemului fenol—apă, o curbă similară cu cea prezentată în figura 1.58. Punctul maxim al acestei curbe corespunde temperaturii critice superioare de miscibilitate pentru sistemul fenol—apă; la valori mai mari decât T_{cs} fenolul și apa se amestecă în toate proporțiile, în timp ce sub această temperatură se formează două faze. De exemplu, pentru o fracție molară X_2^M și temperatura T_2 (punctul M din figura 1.58), sistemul conține două faze: o fază are compoziția caracterizată prin fracția molară corespunzătoare punctului C (adică X_1^C), iar cealaltă fază este caracterizată prin valoarea X_2^D . Aceste faze se numesc soluții (sau faze) conjugate, iar segmentul care unește compozițiile fazelor conjugate se numește «linie de legătură» sau «conodă». Raportul numărului de moli din cele două faze conjugate este dat de regula pârghiei.

B.4. ECHILIBRUL LICHID—SOLID LA SISTEME BINARE

B.4.1. Tipuri de echilibre lichid—solid și diagrame de echilibru specifice

În studiul echilibrului lichid—solid se neglijează, de obicei, faza de vapori, iar presiunea se fixează la o valoare constantă (1 atm, dacă se lucrează în vase deschise). Pentru un sistem cu doi componenți, distribuiți în două faze, numărul gradelor de libertate este

$$G_L = C - \Phi + 2 = 2 - 2 + 2 = 2$$

iar dacă echilibrul solid—lichid se studiază la $P = \text{const}$, numărul gradelor de libertate se reduce cu o unitate. Echilibrul solid—lichid se poate caracteriza deci prin relația temperatură de topire—compoziție, curba ce exprimă această dependență fiind denumită curba de echilibru termic. Dacă miscibilitatea celor doi componenți în stare solidă este limitată între două concentrații, în funcție de temperatură, lichidul separă două soluții solide conjugate (ca și în cazul lichidelor parțial miscibile). Deoarece, în acest caz, este posibilă coexistența la echilibru a trei faze distincte (două solide și una lichidă), sistemul poate deveni invariant și deci curbele de echilibru solid—lichid vor prezenta puncte de discontinuitate.

Forma diagramei de echilibru solid—lichid depinde de natura sistemului studiat și poate fi obținută pe baza datelor experimentale, înregistrând punctele de topire sau de solidificare ale unei serii de amestecuri care să acopere tot domeniul de compoziție. Chiar dacă cei doi componenți sunt miscibili în fază lichidă, în faza solidă comportarea lor reciprocă poate să prezinte aspecte diferite, astfel încât se pot distinge mai multe tipuri de echilibre solid—lichid. Dintre multiplele cazuri de echilibru solid—lichid, în cele ce urmează, prezentăm pe cele mai des întâlnite în practică.

a) Un caz simplu îl constituie sistemul bicomponent, în care lichidele sunt miscibile în orice proporție, în timp ce solidele sunt practic nemiscibile, astfel încât se formează numai cristale pure. Diagrama de fază corespunzătoare este prezentată în figura I.61 și este caracteristică unui sistem de doi componenți care au un tip de structură reticulară diferit în stare solidă sau, chiar dacă au același tip de structură, mărimea elementelor de rețea este atât de deosebită, încât este imposibilă formarea unei soluții solide de substituție. Mărimile $T_{s,1}$ și $T_{s,2}$ reprezintă temperaturile de solidificare ale celor doi componenți în stare pură, iar $T_{s,1}E$ și $T_{s,2}E$ sunt curbele care exprimă compoziția fazelor lichidă și solidă în echilibru, în funcție de temperatură (la $P = \text{const}$). Punctul E se numește punct eutectic și corespunde coexistenței în echilibru a soluției lichide (topitura) și a celor doi componenți solizi, compoziția corespunzătoare fiind caracteristică amestecului eutectic.

Dacă considerăm că o soluție lichidă diluată (sau topitura), cu o anumită compoziție exprimată prin punctul A , se răcește treptat,

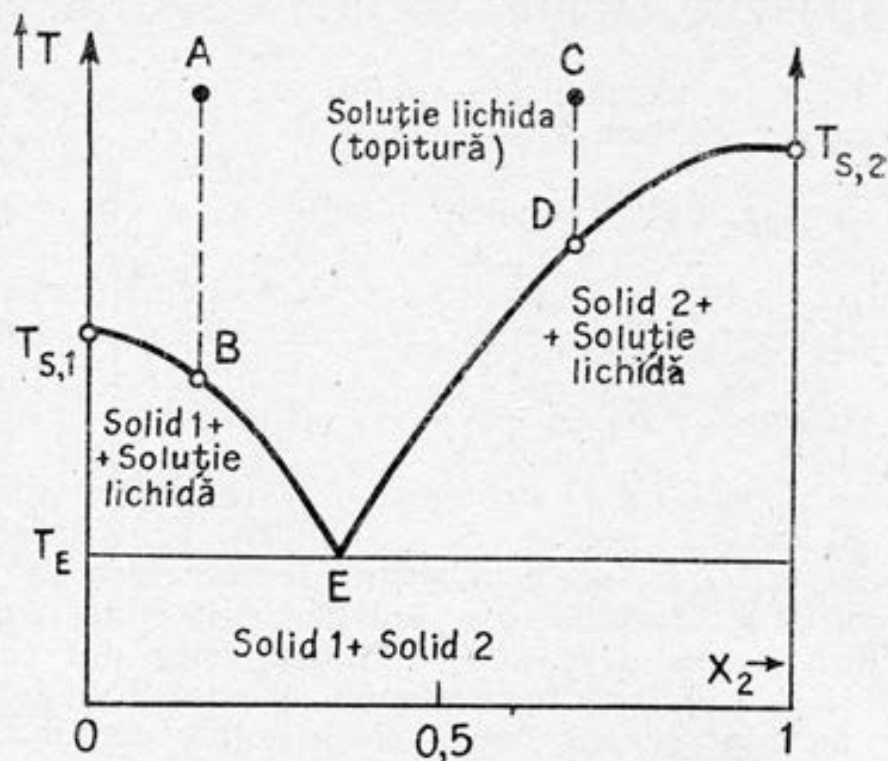


Fig. 1.61. Diagrama de fază a unui amestec de doi componenți total miscibili în fază lichidă, dar insolubili în fază solidă

atunci se va atinge o temperatură corespunzătoare punctului B , când din soluție se separă solidul 1 în stare pură, soluția rămasă devenind mai bogată în componentul 2. Aceasta poate corespunde echilibrului soluție diluată—solvent solid, cunoscut sub denumirea de crioscopie și va fi expus în detaliu la prezentarea lucrării practice corespunzătoare. La răcirea unei soluții lichide concentrate, exprimată printr-o concentrație figurată de punctul C , până la o temperatură corespunzătoare punctului D , din soluția lichidă se vor separa cristalele substanței 2, curba $T_{S,2}E$ fiind tocmai curba de solubilitate. Echilibrul soluție concentrată—solvit solid se va trata mai departe, legat de variația solubilității unei substanțe cu temperatura.

Ca exemple de sisteme cu o formă a diagramei de fază ca cea din figura 1.61 amintim sistemul $Cd-Sb$, naftalină— p -nitrofenol și diferite săruri—apă.

b) Dacă cele două substanțe prezintă miscibilitate limitată în fază solidă, diagrama de miscibilitate pentru acest tip de sisteme prezintă lacună de miscibilitate.

c) Când cei doi componenți formează combinații stoechiometrice stabile în fază solidă, atunci diagrama de fază este alcătuită din două diagrame de forma celor prezentate în figura 1.61, astfel încât curba de solidificare prezintă un maximum (figura 1.62). Combinația obținută are o structură cristalină proprie, diferită de a componentilor puri, cu un punct de topire și o compoziție corespunzătoare maximumului înregistrat (punctul C din figură). În figura 1.62 compusul stoechiometric solid format de substanțele A

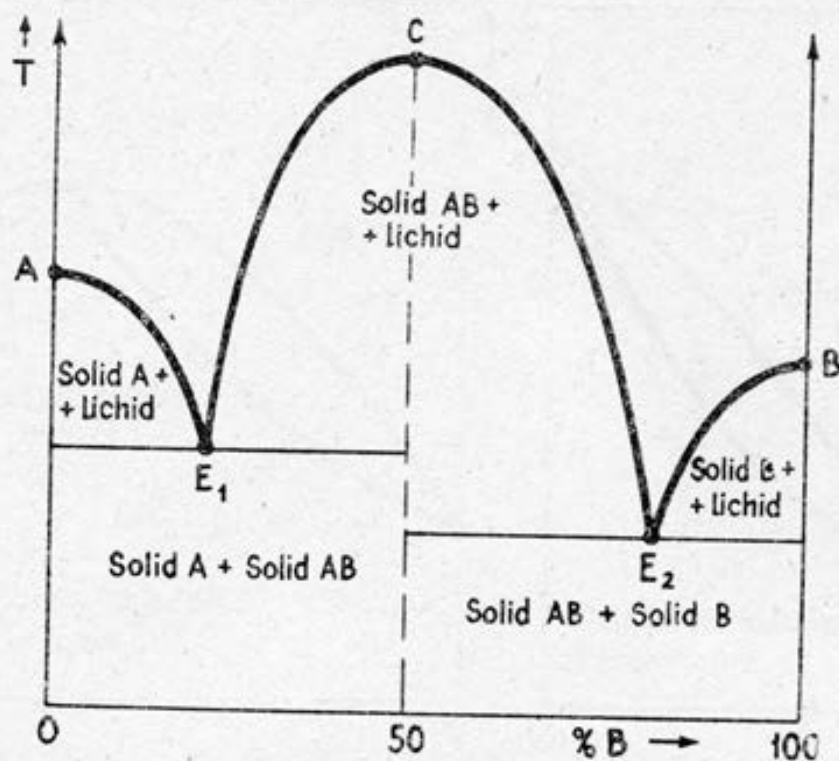


Fig. 1.62. Diagrama de fază a unui sistem binar în cazul formării unei combinații

și B corespunde formulei AB . Exemple de asemenea sisteme sunt cuplurile: fenol—anilină (1:1), $Mg-Zn$ (1:2), $CeCl_2-KCl$ (1:1). Dacă compusul nu este stabil și se descompune înainte de punctul de topire, curba de solidificare nu mai prezintă un maximum, iar punctul în care compusul se descompune se numește punct de topire incongruentă sau punct peritectic.

d) Uneori componenții se amestecă în orice proporție, atât în faza lichidă cât și în cea solidă, formând deci soluții solide, care, în cazul în care sunt cristaline, sunt denumite cristale mixte. Asemenea comportare se realizează pentru componenții izomorfi, care se aseamănă, atât din punct de vedere chimic, cât și în privința parametrilor rețelei cristaline. Pentru unele sisteme temperatura de topire și de solidificare variază monoton cu compoziția, iar pentru altele această variație prezintă maxime și minime. Forma acestor diagrame este aceeași cu cea întâlnită la diagramele de fierbere a două lichide miscibile (figurile 1.63 și 1.64).

Trasarea diagramelor de echilibru solid—lichid pentru un sistem dat presupune măsurarea temperaturii de topire sau de solidificare a unor amestecuri de compoziții cunoscute. Aceasta se poate realiza experimental prin: a) determinarea punctelor de topire sau înregistrarea temperaturii de apariție a primelor cristale și de dispariție a ultimei picături de lichid la răcirea lichidului; b) analiza termică (metoda curbelor de răcire).

Studiul echilibrelor de fază solid—lichid are o importanță practică deosebită în metalurgie, în obținerea substanțelor extrapure

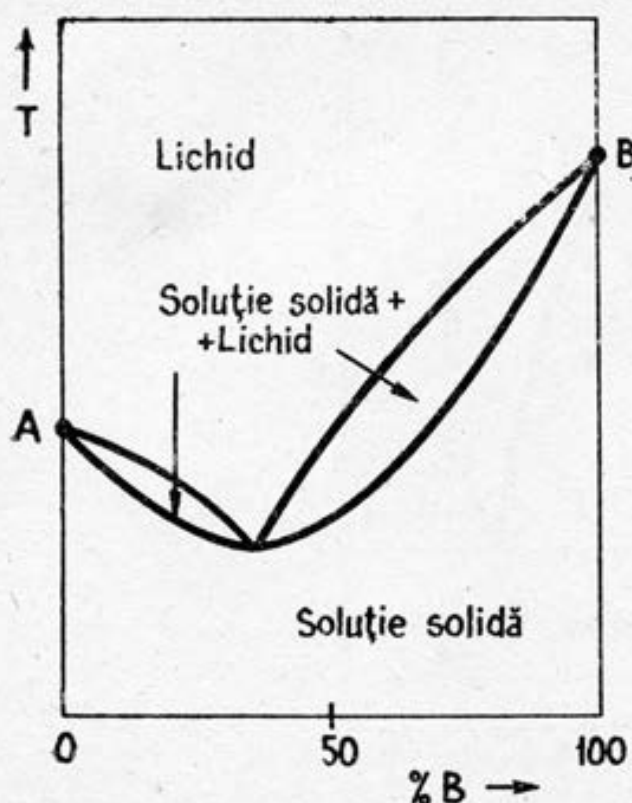


Fig. 1.63. Soluții solide cu punct de topire minim

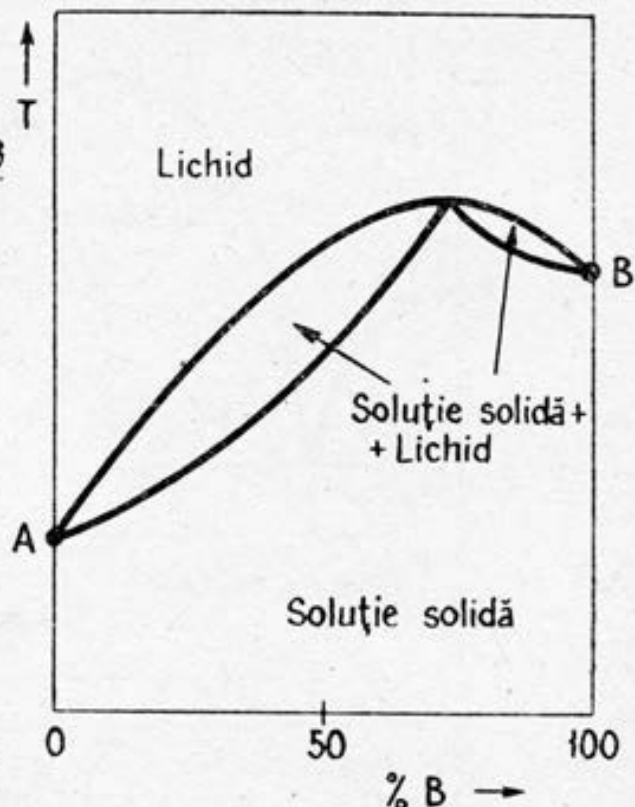


Fig. 1.64. Soluții solide cu punct de topire maxim

(prin utilizarea metodei topirii zonale), în obținerea amestecurilor ușor fuzibile etc.

B.4.2. Echilibrul soluție diluată—solvent solid. Crioscopia. Principiul și posibilitățile de utilizare a metodei crioscopice

Studiul acestui tip de echilibru are implicații practice deosebite, permițând determinarea masei molare, a coeficientului osmotic, a coeficienților de activitate, a gradului de asociere și disociere. Temperatura de solidificare a unei soluții diluate cu component dizolvat nevolatil este mai scăzută decât cea a solventului pur corespunzător, aceasta derivând direct din faptul că presiunea de vaporii a unei asemenea soluții este mai mică decât cea a solventului pur. Scăderea temperaturii de congelare a soluției — denivelarea crioscopică — are la bază realizarea echilibrului bifazic soluție diluată—solvent pur solid. În acest caz solventul și componentul dizolvat nu sunt substanțe izomorfe, adică nu formează cristale mixte în procesul de solidificare.

Pentru tratarea termodinamică a acestui echilibru se pornește de la «izocora» de reacție van' t Hoff în forma:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{top}, 1}^0}{RT^2} \quad (\text{I.191})$$

unde: K — constanta de echilibru în acest sistem; $\Delta H_{\text{top}, 1}^0$ — căldura latentă de topire a solventului; T — temperatura de congelare a soluției. Având în vedere că în faza solidă se află numai solvent, rezultă că pentru sisteme ideale:

$$K = X_1 \cdot X_2 / 1 \quad (\text{I.192})$$

Pentru soluții diluate $X_2 \ll X_1$ și deci $\ln K \cong \ln X_1$, astfel încât relația (I.191) se poate rescrie astfel

$$(\partial \ln X_1 / \partial T)_P = \Delta H_{\text{top}, 1}^0 / RT^2 \quad (\text{I.193})$$

Separând variabilele și integrând, rezultă:

$$\ln X_1 = -\Delta H_{\text{top}, 1}^0 / RT + C \quad (\text{I.194})$$

Pentru $X_1 = 1$ (solvent pur), $T = T_{s,1}$ (temperatura de congelare a solventului pur) și deci: $C = \Delta H_{\text{top}, 1}^0 / RT_{s,1}$. Înlocuind valoarea constantei de integrare, se obține:

$$\ln X_1 = (\Delta H_{\text{top}, 1}^0 / R) \cdot [(1/T_{s,1}) - (1/T)] \quad (\text{I.195})$$

Din relația (I.195) se vede că temperatura de congelare a soluției este mai coborâtă decât cea a solventului pur.

Dacă se notează $(T_{s,1} - T) = \theta_c = \Delta T_c$, scăderea crioscopică a temperaturii de congelare a soluției față de solventul pur, și se are în vedere că $T_{s,1} \cong T$, astfel încât $T_{s,1} \cdot T = T_{s,1}^2$, vom avea:

$$\ln X_1 = -\frac{\Delta H_{\text{top}, 1}^0}{RT_{s,1}^2} \theta_c; \quad \theta_c = -\frac{RT_{s,1}^2}{\Delta H_{\text{top}, 1}^0} \ln X_1 \quad (\text{I.196})$$

Pentru o soluție neideală ecuația (I.196) va conține și coeficientul de activitate γ_1 , adică:

$$\ln (\gamma_1 X_1) = -\frac{\Delta H_{\text{top}, 1}^0}{RT_{s,1}^2} \theta_c; \quad \theta_c = -\frac{RT_{s,1}^2}{\Delta H_{\text{top}, 1}^0} \ln (X_1 \gamma_1) \quad (\text{I.197})$$

Cum:

$$\ln (X_1 \gamma_1) = \Phi \ln X_1 \quad (\text{I.198})$$

ecuația (I.199) se rescrie astfel:

$$\Theta_c = -\Phi \frac{RT_{s,1}^2}{\Delta H_{\text{top}, 1}^0} \ln X_1 \quad (\text{I.199})$$

unde Φ este coeficientul osmotice.

Pentru o soluție diluată $X_2 \ll X_1$, $\ln X_1 = \ln (1 - X_2)$ și deoarece $X_2 \ll 1$, la dezvoltarea în serie a lui $\ln (1 - X_2)$, reținând doar primul termen, rezultă că $\ln X_1 \cong -X_2$ și relația (I.196) devine în acest

caz:

$$X_2 = \frac{\Delta H_{\text{top}, 1}^0}{RT_{s, 1}^2} \theta_c \text{ sau } \theta_c = \frac{RT_{s, 1}^2}{\Delta H_{\text{top}, 1}^0} X_2 = k'_c X_2 \quad (\text{I.200})$$

unde:

$$k'_c = RT_{s, 1}^2 / \Delta H_{\text{top}, 1}^0 \quad (\text{I.201})$$

este o constantă specifică solventului, numită constantă crioscopică. Dar pentru o soluție diluată:

$$X_2 \cong n_2/n_1 = g_2 \cdot M_1 / g_1 \cdot m_2$$

astfel încât relația (I.200) se poate scrie sub forma:

$$\theta_c = (RT_{s, 1}^2 / \Delta H_{\text{top}, 1}^0) \cdot (g_2 \cdot M_1 / g_1 \cdot M_2)$$

sau

$$\theta_c = \left(\frac{RT_{s, 1}^2 \cdot M_1}{\Delta H_{\text{top}, 1}^0 \cdot 1000} \right) \cdot \left(\frac{1000 \cdot g_2}{M_2 \cdot g_1} \right) \text{ și } M_2 = \frac{1000 \cdot k_c \cdot g_2}{g_1 \cdot \theta_c} \quad (\text{I.202})$$

Raportul:

$$RT_{s, 1}^2 \cdot M_1 / \Delta H_{\text{top}, 1}^0 \cdot 1000 = k_c \quad (\text{I.203})$$

depinde doar de natura solventului și se numește constantă crioscopică molală. În ecuația (I.202) primul raport reprezintă deci constanta crioscopică molală, iar al doilea raport molalitatea soluției m , astfel încât:

$$\theta_c = k_c \cdot 1000 \cdot g_2 / M_2 \cdot g_1 = k_c \cdot m \quad (\text{I.204})$$

Din această ultimă ecuație se poate găsi semnificația fizică a constantei crioscopice molale k_c : «scăderea temperaturii de congelare a unei soluții 1 molal față de punctul de congelare a solventului pur». Valoarea constantei crioscopice depinde numai de natura solventului, fiind specifică unui solvent dat. În tabelul (I.9) se dau câteva valori pentru constanta crioscopică. Remarcăm că valorile

Tabelul I.9. Valorile constantei crioscopice a unor solvenți uzuali

Solventul	Constanta crioscopică molală k_c , grd. molal ⁻¹
Apă	1,86
Benzen	5,08
Fenol	6,11
Naftalină	6,9
Camfor	37,7
Acid acetic	3,75
Ciclohexanol	41,6

k_c variază mult de la un solvent la altul, fiind aproximativ de un ordin de mărime mai mare pentru camfor și ciclohexanol. Camforul, datorită constantei sale crioscopice mari, se folosește ca solvent în determinări de mase molare prin metoda crioscopică Rast. Constanta crioscopică este corelată cu entropia de topire care variază de la o substanță la alta, iar moleculele sferice, cum ar fi camforul și ciclohexanolul, a căror entropie de topire este mică, au constante crioscopice mari. Valoarea constantei crioscopice este mult mai mare decât valoarea constantei ebullioscopice a

aceluiași solvent, ceea ce conduce la o precizie mult mai mare a metodei crioscopice, în comparație cu metoda ebullioscopică și deci la o utilizare mult mai mare în practică a acestei metode.

Pentru o soluție neideală diluată ecuația (I.199) se poate scrie egalând $\ln X_1$ cu $-X_2$, adică:

$$\theta_c = \Phi \frac{RT_{s,1}^2}{\Delta H_{\text{top},1}^0} \cdot X_2 \quad (\text{I.205})$$

și, înlocuind X_2 cu molalitatea pentru soluții diluate ($m = 1000 X_2 / M_1$), se obține:

$$\theta_c = \Phi \left(\frac{RT_{s,1}^2}{\Delta H_{\text{top},1}^0} \right) \cdot \left(\frac{M_1 \cdot m}{1000} \right) = \Phi \cdot k_c \cdot m \quad (\text{I.206})$$

Din compararea ecuațiilor (I.204) și (I.206), se observă că:

$$\Phi = \theta_c / \theta_c^{\text{id}} = \theta_c / k_c \cdot m \quad (\text{I.207})$$

adică coeficientul osmotic se poate calcula determinând experimental θ_c pentru soluția dată și cunoscând θ_c^{id} , în ipoteza că soluția se comportă ideal.

Dar între Φ și γ_1 există relația (I.198) astfel încât, dacă se determină valoarea coeficientului Φ din măsurători crioscopice pentru o soluție dată, se poate calcula apoi valoarea coeficientului de activitate al solventului în soluția dată. Se poate demonstra că între Φ și γ_2 există relația:

$$\ln \gamma_2 = (\Phi - 1) + \int_0^m \frac{(\Phi - 1)}{m} dm \quad (\text{I.208})$$

astfel încât, dacă se cunoaște valoarea Φ pentru soluția dată, se calculează coeficientul de activitate al substanței dizolvate γ_2 . Integrala din ecuația (I.208) se rezolvă grafic în coordonatele $\frac{(\Phi - 1)}{m} - m$.

Lucrarea 6

Determinarea masei molare a unui neelectrolit din măsurători crioscopice

Masa molară a unei substanțe — parametrul fundamental pentru caracterizarea unei substanțe — poate fi determinată din măsurători crioscopice care se referă la determinarea scăderii temperaturii de congelare a unei soluții, față de temperatura de congelare a solventului pur θ_c (vezi ecuația (I.202)). Constanta crioscopică k_c , specifică solventului dat, este tabelată, valoarea sa putând fi ob-

ținută și din determinări crioscopice, cu utilizarea unei substanțe etalon. Astfel, din (I.202) rezultă:

$$k_c = \frac{g_1 \cdot \theta_c \cdot M_2^{\text{et}}}{1000 \cdot g_2} \quad (\text{I.209})$$

adică constanta crioscopică molală a solventului dat se poate obține măsurând denivelarea crioscopică θ_c pentru o soluție care conține g_2 grame de substanță etalon (cu masa molară M_2^{et}) în g_1 grame solvent.

Dispozitivul experimental utilizat pentru determinarea masei molare prin această metodă este crioscopul Beckmann, cu schița redată în figura I.65. În eprubeta E , prevăzută cu o ramificație laterală S pentru adăugarea substanței de cercetat, se introduce inițial o cantitate g_1 de solvent pur, căruia i se determină temperatura de solidificare $T_{s,1}$. Pentru aceasta, în lichidul din eprubeta E se introduce un senzor de temperatura T (termometru Beckmann sau termistor), agitarea soluției realizându-se cu ajutorul unui agitator A , acționat de un electromagnet M . Eprubeta F servește ca manșon izolant pentru evitarea unor schimburi necontrolate de căldură, între sistemul de cercetat și amestecul răcitor, introdus în vasul G (vas Dewar sau un alt vas izolat termic de mediul exterior). Amestecul răcitor constă din gheață și sare, în cazul utilizării apei ca solvent.

Valoarea $T_{s,1}$ se citește în momentul în care se realizează echilibrul soluție lichidă—solvent pur solid, semnalat prin menținerea constantă a valorii temperaturii. De menționat însă că, uneori, la răcirea solventului, temperatura poate să coboare sub temperatura de congelare a solventului pur, având loc deci o subrăcire, iar cristalizarea începe abia la această temperatură. La cristalizare se degajă o cantitate de căldură — căldura de cristalizare —, pe baza căreia temperatura crește până la atingerea unei valori $T_{s,1}$, care se menține constantă pentru un timp dat. Se scoate apoi eprubeta E și se topesc cristalele formate, după care se repetă determinarea valorii temperaturii de congelare a solventului pur, operația efectuându-se de 3—4 ori.

Pentru determinarea temperaturii de congelare a unei soluții, de o concentrație cunoscută, se introduce, prin ramificația S , substanță etalon sub forma unei pastile cântărite în prealabil (cu masa g_2). Când temperatura se stabilizează, se notează valoarea temperaturii de congelare a soluției T , determinarea repetându-se de câteva ori. Se obține valoarea θ_c și, ca urmare, se poate calcula

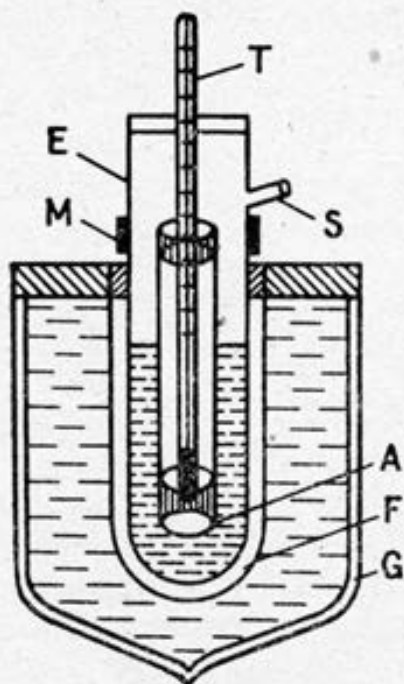


Fig. I.65. Schița unui crioscop Beckmann

valoarea constantei crioscopice a solventului utilizat (ecuația (I.209)). Dacă solventul este apa, atunci ca substanță etalon se poate utiliza ureea. Determinările se repetă pentru soluții de concentrații mai mari, obținute prin adăugarea unor noi cantități de substanță etalon. Se procedează la medierea valorilor k_c obținute pentru diverse determinări. Valoarea k_c se poate obține și pe cale grafică, ca panta dreptei trasate în coordonatele $\theta_c - m$, dată fiind relația de dependență liniară: $\theta_c = k_c \cdot m$ (ecuația (I.204)).

Se realizează apoi determinări crioscopice pentru substanța a cărei masă molară M_2 este necunoscută (de exemplu glucoza), procedeu experimental urmând cursul expus pentru substanța etalon. Valoarea M_2 necunoscută se calculează cu ecuația (I.202), cunoscând k_c din determinarea anterioară. De menționat că ecuațiile prezentate mai sus se pot utiliza doar pentru substanțe care nu asociază și nu disociază în solventul dat.

Nota: 1. Pentru substanțe cu mase molare mai mari (de ordinul de mărime $10^3 - 10^4$ g/mol) variația de temperatură θ_c devine prea mică pentru a mai putea fi măsurată cu termometrul Beckmann, astfel încât se impune utilizarea unui senzor mai sensibil; un aparat comercial prevăzut cu un asemenea sistem este crioscopul KNAUER (Germania), prevăzut cu o celulă specială termostată la temperaturi scăzute prin efect Peltier și un sistem electronic de înregistrare a scăderii temperaturii de congelare a soluției.

2. Pentru determinări crioscopice de mare precizie, necesare în cazul polimerilor, se recomandă utilizarea unui montaj diferențial de măsurare a valorii θ_c .

3. O variantă specială a metodei este metoda microcrioscopică, metoda Rast, care va fi discutată într-o altă lucrare.

Lucrarea 7

Determinarea masei molare prin metoda microcrioscopică. Metoda Rast

În lucrarea anterioară s-a arătat că măsurătorile crioscopice conduc la determinarea masei molare a substanței dizolvate, dacă se cunoaște constanta crioscopică a solventului utilizat k_c . Dacă solventul are constantă crioscopică mare (de exemplu camforul are $k_c = 37,7$ grd \cdot molal $^{-1}$), atunci depresiunea crioscopică a unei soluții de molalitate m , conform ecuației (I.204), este mare, de ordinul câtorva grade, încât se poate măsura cu un termometru cu precizie de grad sau zecime de grad. Această proprietate a stat la baza elaborării unei metode simple, aproximative, de determinare a masei molare a substanțelor organice solubile în camfor.

Metoda constă în realizarea unui amestec, alcătuit dintr-o parte substanță de studiat și aproximativ zece părți de camfor și determinarea punctului de topire al acestuia. Masa molară a substanței cercetate M_2 se va calcula cu ecuația (I.202), în care g_1 și g_2 reprezintă masa camforului, respectiv a substanței de studiat.

Cantitățile de substanță necesare sunt foarte mici și de aceea metoda poartă denumirea de metoda microcrioscopică de determi-

nare a masei molare, cunoscută și sub numele de metoda Rast.

Aparatura utilizată în acest caz nu mai este crioscopul Beckmann, ca în cazul soluțiilor lichide diluate, ci un microscop cu masă de încălzire Böttius sau un aparat simplu de sticlă pentru determinarea punctelor de topire. În locul termometrului Beckmann se utilizează un termometru obișnuit. Deoarece valoarea constantei crioscopice a unui solvent dat variază foarte mult cu condițiile experimentale, se recomandă determinarea sa experimentală, folosind un compus cu masă molară cunoscută (de exemplu naftalină, dacă solventul este camforul). Microscopul Böttius și metoda de lucru vor fi expuse în cadrul unui experiment privind echilibrul solid—lichid.

Lucrarea 8

Crioscopie la soluții de electroliți

În cazul în care substanța dizolvată disociază în solventul dat, valoarea proprietății coligative măsurate experimental (presiunea osmotică Π , creșterea temperaturii de fierbere θ_e , scăderea temperaturii de congelare θ_c) este mai mare decât cea calculată în premisa absenței fenomenului de disociere. Astfel:

$$\Pi^{\text{exp}} > \Pi^{\text{nd}}; \theta_e^{\text{exp}} > \theta_e^{\text{nd}} \text{ și } \theta_c^{\text{exp}} > \theta_c^{\text{nd}}$$

valorile notate cu indicele nd referindu-se la cazul nedisocierii substanței dizolvate. Deci, dacă pentru un neelectrolit scăderea crioscopică este dată de ecuația (I.204), în cazul prezenței procesului de disociere a substanței dizolvate, valoarea denivelării crioscopice a unei soluții diluate de electrolit va fi:

$$\theta_c^{\text{exp}} = i \cdot k_c \cdot m = i \cdot \theta_c^{\text{nd}} \quad (\text{I.210})$$

unde i este denumit coeficient van't Hoff sau factor izotonic.

Masa molară obținută din măsurători crioscopice, în cazul disocierii substanței dizolvate, este o masă molară aparentă M_2^{ap} , fiind o masă molară medie a tuturor particulelor prezente în soluție (molecule nedisociate și ioni) și este mai mică decât masa molară reală a substanței date. Astfel se poate scrie:

$$\theta_c^{\text{nd}} = k_c \frac{g_2/M_2}{g_1} \cdot 1000 \text{ și } \theta_c^{\text{exp}} = k_c \frac{g_2/M_2^{\text{ap}}}{g_1} \cdot 1000 \quad (\text{I.211})$$

și având în vedere ecuația anterioară, rezultă:

$$i = \theta_c^{\text{exp}} / \theta_c^{\text{nd}} = M_2 / M_2^{\text{ap}} \quad (\text{I.212})$$

S-a constatat că, în soluții apoase de electroliți, pe măsură ce concentrația tinde spre zero, coeficientul van't Hoff tinde să ia valori întregi limită, egale cu numărul de ioni v în care disociază substanța dată:

pentru electroliți binari (KNO_3 , NaCl , MgSO_4): $\lim_{c \rightarrow 0} i = 2$

pentru electroliți ternari (CaCl_2 , K_2SO_4): $\lim_{c \rightarrow 0} i = 3$

Variația factorului i cu concentrația se datorează, în cazul electroliților slabi, modificării gradului de disociere α cu diluția. La electroliți tari, care, practic, sunt disociați complet chiar la concentrații mari, variația factorului i cu concentrația este atribuită interacțiunilor electrostatice dintre ioni.

Între factorul van't Hoff și gradul de disociere α se poate deduce o relație simplă, pornind de la ecuația de definiție a celor două mărimi. Astfel, factorul i reprezintă raportul dintre numărul total de particule existente în soluție și numărul de particule inițial prezente, iar α este raportul dintre numărul de molecule disociate și numărul de molecule dizolvate, aceste rapoarte ale numărului de particule putând fi exprimate și prin rapoarte ale numărului de moli corespunzători. Dacă presupunem o soluție de o molalitate m , din cei m moli prezenți în 1000 g solvent, se vor disocia doar αm moli de substanță, în timp ce $(1-\alpha)m$ moli substanță vor rămâne nedisociați. Admițând că, dintr-un mol de substanță se obțin v ioni, atunci în soluție se vor găsi:

$$v \cdot \alpha \cdot m + (1-\alpha)m \quad \text{particule.}$$

Factorul van't Hoff va fi, conform definiției sale, egal cu:

$$i = \frac{v \cdot \alpha \cdot m + (1-\alpha)m}{m} = \frac{m(1-\alpha + v \cdot \alpha)}{m} = \frac{m^{\text{ap}}}{m} \quad (\text{I.213})$$

ceea ce exprimă faptul că soluția unui electrolit se caracterizează printr-o molalitate aparentă m^{ap} mai mare decât cea corespunzătoare substanței nedisociate m . Din ecuația de mai sus rezultă că:

$$i = 1 + \alpha(v-1) \text{ sau } \alpha = (i-1)/(v-1) \quad (\text{I.214})$$

adică pentru un electrolit disociat complet ($\alpha=1$) valoarea factorului van't Hoff este maximă și egală cu v , în timp ce, în absența disocierii ($\alpha=0$), valoarea lui i este unitară. Scăderea crioscopică va fi, în cazul unei disocieri totale dt , egală cu:

$$\theta_c^{dt} = v \cdot k_c \cdot m \quad (\text{I.215})$$

1. Determinarea gradului de disociere a unui electrolit slab din măsurători crioscopice. Măsurătorile crioscopice, în cazul unui electrolit slab, pot conduce la obținerea valorii gradului de disociere α în soluția de concentrație dată. Astfel din ecuația (I.214) se obține:

$$\alpha = \frac{i-1}{v-1} \frac{(\theta_c^{\text{exp}}/\theta_c^{\text{nd}})-1}{(v-1)} = \frac{(\theta_c^{\text{exp}}/k_c \cdot m)-1}{(v-1)} \quad (\text{I.216})$$

Pentru un electrolit dat, a cărei moleculă se disociază în v ioni, se măsoară deci experimental scăderea crioscopică a temperaturii de congelare θ_c^{exp} , utilizând o soluție de molalitate m și cunos-

când constanta crioscopică a solventului dat k_c , se calculează gradul de disociere α .

Experimental se va analiza crioscopic un electrolit slab, de exemplu acidul succinic, solventul utilizat fiind apa. Se va proceda la măsurarea denivelării crioscopice θ_c^{exp} , determinând temperatura de congelare a apei pure și a unei soluții apoase de acid succinic de molalitate cunoscută, obținută prin dizolvarea unei mase g_2 de acid succinic într-o masă de apă egală cu g_1 . Determinările se vor repeta de 3—4 ori pentru solvent și soluție, topind cristalele formate (prin scoaterea fiolei cu soluție din amestecul răcoritor și încălzirea sa), după care se răcește controlat. Aparatura și metoda de lucru au fost descrise în paragraful anterior. Măsurătorile se vor efectua la mai multe concentrații, adăugând noi cantități de acid succinic peste soluția anterior obținută.

Rezultatele experimentale se prezintă într-un tabel de forma redată mai jos. Valorile gradului de disociere α calculate cu ecuația (I.216) pentru diverse soluții vor scădea o dată cu creșterea concentrației soluției.

Nr. det.	m	$T_{s,1}$	T	θ_c^{exp}	$\theta_c^{\text{nd}} = k_c \cdot m$	i	α	Observații
1								
2								
·								
·								
·								

Notă: Cunoșcând valoarea gradului de disociere α , se poate calcula constanta de echilibru a reacției de disociere.

2. Determinarea factorului osmotic pentru un electrolit tare din măsurători crioscopice. Un electrolit tare este, practic, total disociat chiar la concentrații relativ mari, ceea ce ar corespunde valorilor unui grad de disociere $\alpha=1$ și, respectiv, $i=v$ (vezi ecuația (I.214)). Valoarea denivelării crioscopice care ar corespunde disocierii totale θ_c^{dt} este dată de ecuația (I.215). Dar, din cauza interacțiunilor electrostatice dintre particulele încărcate electric din soluția electrolitului, valoarea lui i apare ca fiind mai mică decât v și experimental se măsoară o denivelare crioscopică θ_c^{exp} mai mică decât cea calculată în ipoteza unei disocieri complete. Raportul celor două valori, denumit factor osmotic al unui electrolit tare φ , este utilizat pentru caracterizarea abaterii comportării soluției date de la comportarea ideală (comportarea soluției în absența interacțiunilor când $i=v$), și, conform ecuațiilor (I.210) și (I.215), va fi:

$$\varphi = \frac{\theta_c^{\text{exp}}}{\theta_c^{dt}} = \frac{\theta_c^{\text{exp}}}{v \cdot k_c \cdot m} = \frac{i \cdot k_c \cdot m}{v \cdot k_c \cdot m} = \frac{i}{v} \quad (I.217)$$

Valoarea factorului osmotic ϕ definit de ecuația (I.217) este deci subunitară și este cu atât mai depărtată de valoarea unitară, cu cât abaterea este mai pronunțată.

Se va analiza experimental un electrolit tare (de exemplu NaCl sau KCl), utilizând pentru determinări un crioscop Beckmann, descris mai înainte la determinarea masei molare a unui neoelectrolit. Se determină temperatura de congelare a apei $T_{s,1}$ și temperaturile de congelare ale unor soluții de NaCl în apă de diverse molalități m , notate cu T , și se calculează denivelările crioscopice θ_c^{exp} .

Cunoscând valoarea constantei crioscopice a apei k_c și faptul că, în cazul dat, $v=2$, se pot calcula valorile factorului osmotic ϕ pentru soluții de diverse concentrații.

Se vor interpreta rezultatele experimentale obținute pentru ϕ la soluții de diverse concentrații.

Rezultatele experimentale se pot sistematiza ca în tabelul de mai jos.

Nr. det.	m	$T_{s,1}$	T	θ_c^{exp}	$\theta_c^{\text{dt}} = v \cdot k_c \cdot m$	ϕ	Observații
1							
2							
.							
.							

Lucrarea 9

Determinarea coeficientului osmotic și a coeficienților de activitate din măsurători crioscopice

În paragraful B.4.2.1 s-a arătat că, din măsurători crioscopice la soluții de neoelectroliti, se pot calcula coeficientul osmotic Φ al solventului, precum și activitățile a_1 și a_2 și coeficienții de activitate γ_1 și γ_2 ai solventului și substanței dizolvate, obținând informații asupra mărimii abaterii soluției date de la comportarea ideală.

Pentru realizarea practică a determinării, se pot utiliza un crioscop Beckmann și metoda de lucru descrisă la experiențele crioscopice prezentate mai sus. Se poate recurge însă și la realizarea echilibrului lichid—solid în modul descris în cele ce urmează.

Aparatul utilizat (prezentat în figura I.66) este un crioscop Beckmann modificat și constă dintr-un vas Dewar, cu capac cât mai etanș pentru izolarea termică, în care se introduce soluția de studiat, un agitator și un termometru Beckmann (sau un termistor).



Fig. 1.66. Crioscop pentru determinarea coeficienților de activitate

Termometrul Beckmann se potrivește în așa fel încât, pentru solvent, mercurul să se găsească la partea superioară a scării. Utilizarea unui termistor diminuează mult schimbul de căldură cu mediul exterior și permite realizarea rapidă a echilibrului termic al sistemului. În vasul Dewar se introduce apă distilată și o cantitate echivalentă de gheață, sub formă mărunțită, astfel încât să se poată realiza o agitare eficientă a sistemului. Gheața utilizată trebuie să fie obținută din apă distilată, în caz contrar observându-se o scădere lentă cu timpul a punctului de congelare, din cauza prezenței impurităților.

Amestecul de apă și gheață este agitat puternic și, după realizarea echilibrului corespunzător, temperatura rămâne constantă, moment în care se notează indicația termometrului $T_{s,1}$. Se scoate apoi apa din vas și se înlocuiește cu o soluție 3 molal de alcool *n*-propilic. Soluția și gheața sunt agitate puternic, până se ajunge la o temperatură constantă, când se notează temperatura T și se scoate o probă cu o pipetă (5–10 ml). Operația de extragere a probei din sistem trebuie să se facă rapid pentru a provoca deviații minime în echilibrul termic al sistemului. Mărimea volumului probei este condiționată de metoda utilizată pentru de-

terminarea concentrației soluției date. După scoaterea probei de soluție, se reia agitarea ei și se citește temperatura a doua oară, când valoarea sa nu trebuie să varieze mai mult de $0,01^{\circ}\text{C}$. Pentru calcule se deduce media celor două determinări.

Se procedează similar pentru soluții din ce în ce mai diluate (2,5; 2,0; 1,5; 1,0; 0,5 molal), obținute prin adăugarea unei cantități adecvate de gheață. Se iau probe din fiecare soluție, astfel încât se obțin determinări la șase concentrații diferite.

Concentrațiile soluțiilor corespunzătoare diferitelor temperaturi de echilibru T se determină prin: a) metoda măsurării exacte a densității sau b) măsurători interferometrice.

a) Pentru utilizarea densității în vederea determinării concentrației, se construiește graficul de etalonare densitate ρ —molalitate m , măsurând (prin metoda picnometrică) densitățile unor soluții de molalitate cunoscută. Din acest grafic se vor citi apoi, pentru diverse soluții extrase, a căror densitate s-a măsurat experimental, valorile corespunzătoare ale molalităților. Precizia necesară în determinarea densității este de ordinul $2 \cdot 10^{-4}$ g/ml. Valorile densi-

tății se corectează pentru temperatura la care s-a construit curba de etalonare.

b) Pentru măsurătorile interferometrice se folosește un interferometru (de exemplu Zeiss—Jena). În una dintre cuvele interferometrului se pune solvent pur, iar în cealaltă cuvă se pune soluția de concentrație cunoscută. Se citesc diviziunile care corespund aducerii la suprapunere a celor două franje de interferență. Se procedează similar pentru încă cinci concentrații (molalități) cunoscute și se trasează un grafic de etalonare diviziuni interferometru—molalitate. Măsurând numărul de diviziuni pentru care se obține suprapunerea franjelor de interferență la soluțiile extrase din vas, din graficul de etalonare, se deduce molalitatea acestor soluții. Valorile molalităților astfel obținute se trec în tabelul de date, alături de valorile depresiunilor crioscopice θ_c .

Cunoscând valorile m și θ_c , precum și constanta crioscopică a apei k_c , se poate calcula, cu ecuația (I.207), coeficientul osmotic Φ în soluțiile de diverse molalități m . Știind că $\ln(X_1 \cdot \gamma_1) = \Phi \ln X_1$ (vezi ecuația (I.198), rezultată din definirea potențialului chimic al solventului în funcție de γ_1 sau Φ), se poate scrie:

$$(\Phi - 1) = \ln \gamma_1 / \ln X_1 \text{ sau } \ln \gamma_1 = (\Phi - 1) \ln X_1 \quad (I.218)$$

Dar, pentru soluții diluate:

$$\ln X_1 \cong -X_2 = -m \cdot M_1 / 1000$$

astfel încât

$$\ln \gamma_1 = -(\Phi - 1) m \cdot M_1 / 1000 \quad (I.219)$$

Ecuația (I.219) va permite calculul coeficientului de activitate al solventului γ_1 în soluții de diverse molalități m .

Nr. det.	$T_{s, 1}$	T	θ_c	ρ (sau diviziuni interferometru)	m	Φ	γ_1	γ_2
1								
2								
.								
.								
.								

Dacă determinările crioscopice sunt suficient de exacte, se poate calcula și coeficientul de activitate al substanței dizolvate γ_2 , conform ecuației (I.208). Pentru aceasta se reprezintă grafic $(\Phi - 1)/m$ în funcție de m și se obține pe cale grafică valoarea integralei, măsurând aria de sub curbă cuprinsă între molalitatea zero și valoarea sa în soluția dată.

*Lucrarea 10***Determinarea căldurii de dizolvare
din măsurători de solubilitate**

Un tip de echilibru, dintre cele mai întâlnite în practică, este cel al unei soluții saturate care se află în contact cu substanța solidă aflată în exces, denumit echilibru de solubilitate.

Aspecte teoretice

Procesul de dizolvare a unei sări în apă poate fi redat prin ecuația: $M X + n H_2O = M X \cdot n H_2O$ și este însoțit de un efect termic care reprezintă tocmai entalpia de dizolvare. Acest proces este caracterizat prin atingerea unei stări de echilibru, când concentrația soluției atinge saturația. Constanta de echilibru a acestui proces este însăși concentrația de saturație, adică solubilitatea. Solubilitatea se exprimă, obișnuit, în grame de substanță dizolvată în 100 grame de solvent sau, mai riguros, în concentrații molale m , adică în număr de moli de substanță dizolvată în 1000 g solvent. Solubilitatea unei substanțe depinde de natura solventului și a substanței dizolvare, de temperatură și de presiune. Pentru un anumit sistem solvent—solvit, la o presiune dată (presiunea atmosferică), se poate studia dependența de temperatură a solubilității solvitului și din aceasta se poate calcula entalpia de dizolvare a substanței date. De menționat că valoarea căldurii de dizolvare care se obține din asemenea determinări reprezintă căldura care însoțește dizolvarea unui mol de solid într-o soluție care este deja, practic, saturată. Această valoare diferă de căldura de dizolvare care însoțește obținerea unei soluții de diluție infinită $\Delta H_{diz \infty}$, care este, de obicei, tabelată prin cantitatea de căldură asociată trecerii de la o soluție saturată la o soluție de diluție infinită.

Este cunoscut că dependența de temperatură a constantei de echilibru K este dată explicit de ecuația van't Hoff:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \text{ sau } d \ln K = \frac{\Delta H}{RT^2} dT \quad (I.220)$$

unde: ΔH — entalpia de dizolvare; T — temperatura, K . Pentru acest echilibru se înlocuiește K prin solubilitatea S și, astfel, integrarea ecuației (I.220) conduce la:

$$\ln S = - \frac{\Delta H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} \right) + \text{const} \quad (I.221)$$

unde const reprezintă constanta de integrare. Dacă se consideră două valori ale temperaturii T_1 și T_2 , la care solubilitățile sunt egale cu S_1 și S_2 , atunci integrarea ecuației (I.220) între cele două limite conduce la forma:

$$\ln \frac{S_2}{S_1} = - \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (I.222)$$

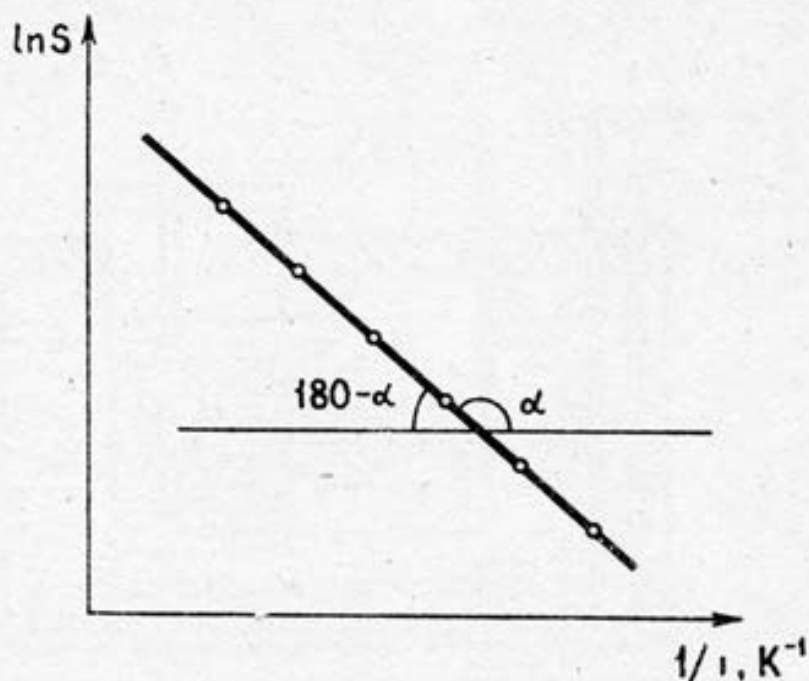


Fig. 1.67. Dependența solubilității de temperatură pentru un proces de dizolvare endoterm

dacă se admite că ΔH este constantă pe intervalul de temperatură dat. Influența temperaturii asupra solubilității depinde de semnul entalpiei de dizolvare. Când dizolvarea este un proces endoterm (adică $\Delta H > 0$), ecuația (1.221) arată că mărirea temperaturii determină creșterea solubilității, iar dacă dizolvarea este un proces exoterm (adică $\Delta H < 0$), creșterea temperaturii are o influență defavorabilă, producând micșorarea solubilității. Dacă $\Delta H = 0$, solubilitatea este independentă de temperatură. Conform ecuației (1.221), reprezentarea grafică a $\ln T$ în funcție de $1/T$ va fi o dreaptă (figura 1.67) din a cărei pântă se determină valoarea căldurii de dizolvare ΔH :

$$\operatorname{tg} \alpha = -\Delta H/R$$

Aparatul și modul de lucru

În vasul de saturație 2, în care se află soluția saturată a unei sări (de exemplu oxalat de sodiu în apă), se introduce un tub cu un filtru de sticlă 1 care servește la agitarea soluției, prin comprimarea și destinderea parei de cauciuc 5, precum și la extragerea unei probe de soluție în vasul 4. Vasul de saturație este cufundat într-o baie de termostatare 6, menținută la o temperatură constantă, citită la un termometru 3 (figura 1.68). În eprubeta de saturație se introduc 50 cm³ apă și cca 10 g oxalat de sodiu, astfel încât pe fundul eprubetei să rămână o cantitate de sare care să asigure saturația soluției formate. În soluție se introduce tubul cu filtrul de sticlă și se agită cu ajutorul parei de cauciuc. După ce soluția a luat temperatura băii și s-a saturat la această temperatură, se comprimă mai puternic para, astfel încât, la destindere, soluția

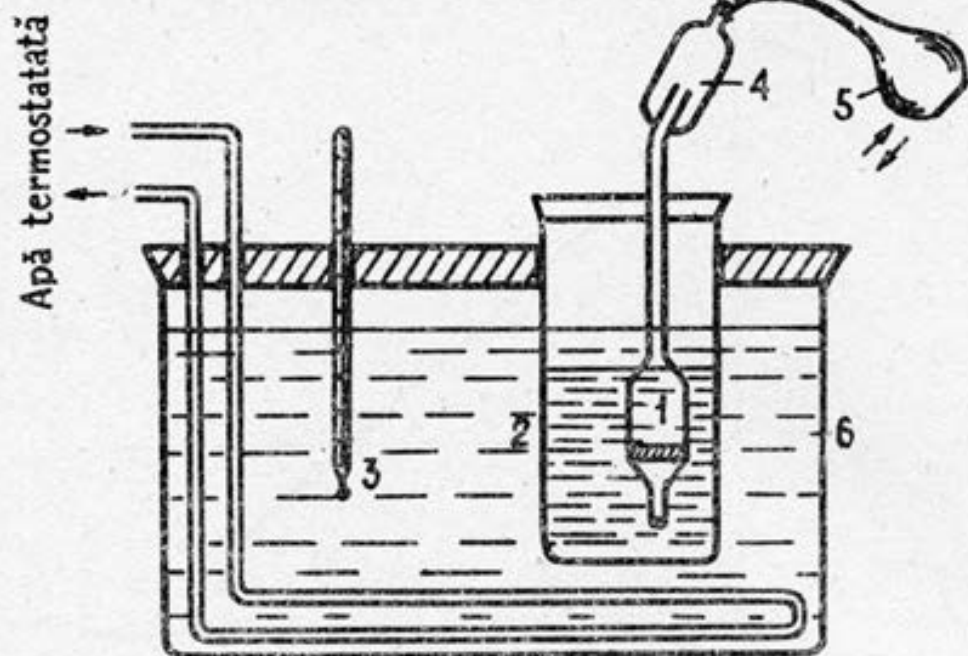


Fig. 1.68. Dispozitiv pentru măsurarea solubilității unei substanțe

filtrată să ajungă până la pipeta Landolt 4, spălată, uscată și cântărită. Se comprimă apoi din nou para, pentru a evacua excesul de soluție și se desface joncțiunea inferioară a pipetei, după care para se destinde încet. Se desface legătura pipetei cu para și se cântărește pipeta cu soluție, notându-se masa soluției a . Apoi se trece cantitativ conținutul pipetei într-un pahar Erlenmayer, se diluează, se acidulează cu cca 5 cm^3 soluție de H_2SO_4 și se titrează cu o soluție de KMnO_4 de titru cunoscut. Din volumul de KMnO_4 utilizat se calculează masa sării b din soluție. Rezultatele experimentale se trec într-un tabel de forma celui prezentat mai jos, conținând determinări la mai multe temperaturi.

Nr. det.	$t, ^\circ\text{C}$	T, K	a	b	S	$\ln S$	$1/T$
1							
2							
.							
.							

Notă: Determinarea concentrației de saturație S se poate face și prin citirea indicelui de refracție n al soluțiilor saturate la diverse temperaturi și utilizarea unei curbe etalon, trasate la o aceeași temperatură. Pentru trasarea curbei etalon se prepară soluții de concentrații cunoscute, cărora li se determină indicii de refracție.

Interpretarea rezultatelor

Din mărimile a și b măsurate experimental se calculează solubilitatea după formula:

$$S = 100 \cdot b / (a - b) \quad (1.223)$$

Se completează restul coloanelor din tabelul de mai sus și se re-

prezintă grafic $\ln S$ în funcție de $1/T$. Se calculează panta dreptei obținute, din care se determină apoi valoarea ΔH :

$$\Delta H = -R \cdot \operatorname{tg} \alpha = R \operatorname{tg} (180 - \alpha) \quad (I.224)$$

Valoarea căldurii de dizolvare, conform ecuației (I.222), se poate determina dacă se cunosc solubilitățile substanței doar la două temperaturi, precizia însă în acest caz este, desigur, mai mică.

B.4.4. Echilibrul soluției lichidă (topitură)—solid

Lucrarea 11

Construirea diagramei de fază a unui sistem
ce formează cristale mixte

Aspecte teoretice

Substanțele cu structuri similare și elementele apropiate în sistemul periodic sunt, în general, izomorfe și satisfac condițiile de obținere a soluțiilor solide.

Din punct de vedere structural soluțiile solide pot fi de substituție și de pătrundere (interstițiale). În primul caz înlocuirea atomilor unui component cu atomi ai celuilalt component se face (la întâmplare) ca urmare a similitudinii cristalografice care există între componentii puri (raze atomice apropiate, rețele cristaline identice etc.). În cel de al doilea, atomii componentilor au dimensiuni net diferite, ceea ce permite pătrunderea atomilor unui component în golurile rețelei (interstițiile) celui de al doilea, fără modificarea structurii reticulare a acestuia. De exemplu, amestecul Ni—Cu constituie un sistem capabil să formeze o serie continuă de soluții solide de substituție; sistemul Ni—C formează soluții interstițiale unde un anumit număr de atomi de carbon ocupă golurile rețelei. Substanțe ca dibenzilul, stilbenul, azobenzenul, tolanul se amestecă continuu, formând sisteme cu cristale mixte, deoarece grupările izomorfe $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{N}=\text{N}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$ se pot înlocui reciproc. În general, sunt izomorfe elementele apropiate în sistemul periodic și substanțele cu constituții similare, astfel încât acestea pot satisface condițiile de obținere a soluțiilor solide complet miscibile. Ca exemple se pot cita perechile: AgCl—NaCl, PbBr₂—PbCl₂, Co—Ni, Au—Ag, Au—Pt, Sn—Bi, naftalină — β -naftol.

Având în vedere că cei doi componenți ai sistemului (1 și 2) se pot substitui în orice proporție, înseamnă, practic, că acești componenți pot forma cristale mixte de orice compoziție între 1 și 2. În figura I.69 se prezintă dependența temperaturii de topire și a temperaturii de solidificare ale unei soluții binare de compoziție (exprimată prin fracția molară a substanței 2, notată cu X_2). De remarcat că la sistemele care formează cristale mixte temperatura de solidificare diferă de temperatura de topire a amestecului, diagrama de echilibru prezentând două curbe, una superioară, corespunzătoare temperaturilor finale de topire, denumită «Liquidus», și o curbă in-

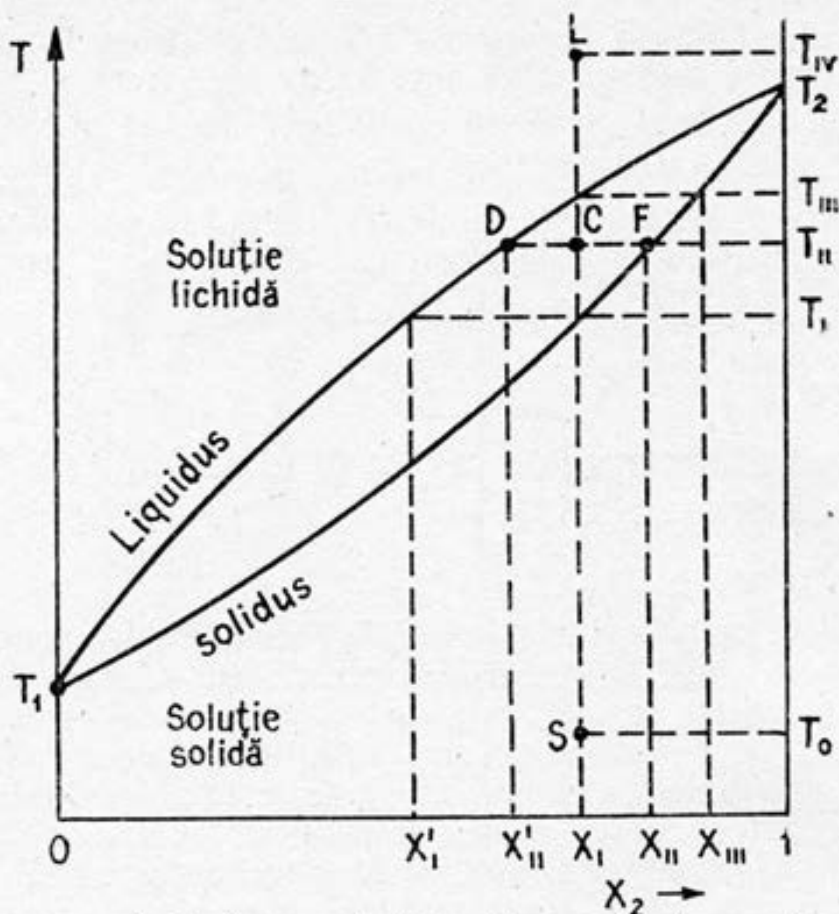


Fig. 1.69. Diagrama de fază a unui sistem binar care formează cristale mixte

ferioară, corespunzătoare temperaturilor inițiale de topire (sau temperaturilor finale de solidificare), denumită «Solidus».

Variația monotonă a curbelor «Solidus» (curba de topire) și «Liquidus» (curba de solidificare) denotă că temperaturile de topire ale tuturor amestecurilor se situează intermediar temperaturilor de topire ale componentilor puri T_1 și T_2 . Cele două curbe separă următoarele domenii:

- a) domeniul de deasupra curbei «Liquidus», în care sistemul există sub forma soluției lichide;
- b) domeniul de sub curba «Solidus» în care există soluția solidă;
- c) domeniul cuprins între cele două curbe în care coexistă soluția lichidă (topitura) și soluția solidă (cristale mixte).

În timp ce substanțele pure au valori ale temperaturii de topire T_1 și T_2 bine definite, amestecurile se caracterizează printr-un domeniu de topire (solidificare), mărimea acestui domeniu depinzând de compoziția amestecului.

Dacă la încălzirea amestecului S, având compoziția X_1 , se atinge temperatura T_1 , acesta începe să se topească, lichidul în echilibru cu solidul caracterizându-se prin compoziția X'_1 . La încălzirea acestui amestec până la T_{11} , deși compoziția globală se păstrează, lichidul și solidul în echilibru vor avea compozițiile respective X'_{11} și X_{11} , proporția lor fiind exprimată prin regula pârghiei (sau a momentelor):

$$n_s/n_l = \overline{DC}/\overline{CF}$$

unde n_s și n_l reprezintă numărul de moli aflați în fază solidă, respectiv în fază lichidă.

Dacă temperatura crește până la T_{III} , solidul dispare complet, topitura având aceeași compoziție ca a amestecului solid de la care s-a plecat. Se observă că faza solidă și cea lichidă își modifică în mod continuu compozițiile, astfel încât la orice temperatură lichidul să fie mai bogat decât solidul în componentul ușor fuzibil (în cazul dat în componentul 1). În mod cu totul analog se discută procesul invers, de răcire a amestecului lichid L , de aceeași compoziție X_1 , pornind de la temperatura T_{IV} ; separarea solidului începe la temperatura T_{III} și este completă la temperatura T_I . La răcirea lichidului L , de compoziție X_1 , în prima fază se separă solidul de compoziția X_{III} mai bogat în componentul greu fuzibil 2. Acest lucru stă la baza procedurii de separare a celor doi componenți prin cristalizare fracționară, o metodă de purificare prin recristalizare fiind topirea zonală. Unele sisteme care formează soluții solide complet miscibile prezintă curbe liquidus—solidus cu un minimum (exemplu LiCl—NaCl , Au—Cu , KCl—KBr , $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{—K}_2\text{CO}_3$; Cu—Ag ; Cu—Mn ; Co—Mn ; Co—Cr ; As—Sb), iar alte sisteme prezintă un maximum al temperaturii de topire (exemplu d -carvoximă — l -carvoximă).

Partea experimentală

Pentru determinarea temperaturilor de topire ale substanțelor pure (naftalină și β -naftol) și a amestecurilor lor de diverse compoziții, se utilizează microscopul Bötius cu masă încălzitoare. Dis-

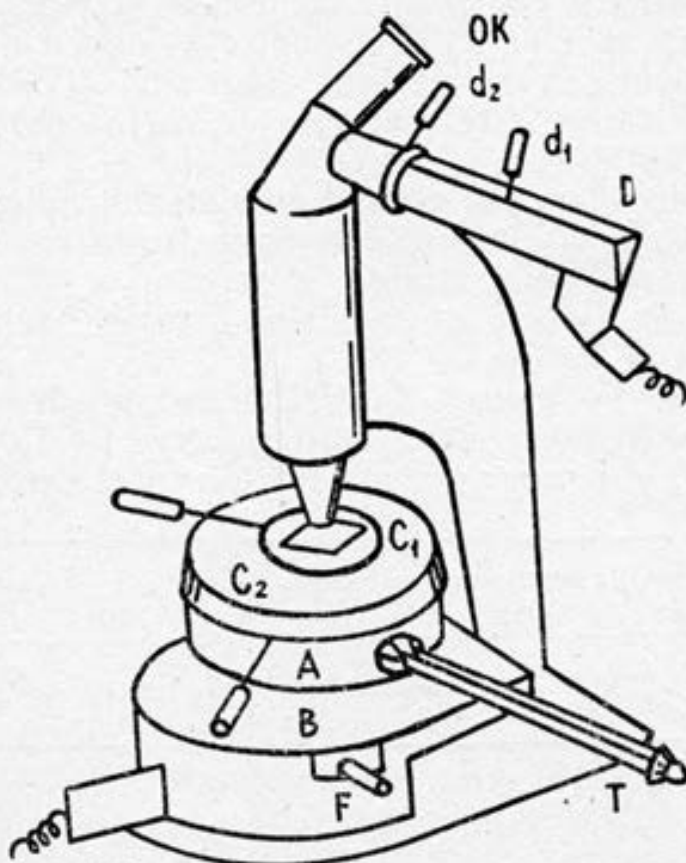


Fig. 1.70. Microscopul Bötius

pozitivul este compus din: microscopul Bœtius propriu-zis; masa de încălzire; reostatul de reglare a temperaturii; transformatorul pentru dispozitivul de iluminare și este prezentat în figura 1.70. Masa de încălzire este formată dintr-un bloc metalic circular *A* încălzit electric. Cu ajutorul unui dispozitiv de ancorare această masă se fixează la portobiectivul microscopului *B* care posedă un orificiu central. O lampă microscopică de 6 V și 5 W și un condensator rezistent la încălzire, situate sub orificiu, luminează simetric câmpul vizual al microscopului. Prin intermediul unei rezistențe reglabile cu volan se asigură o creștere a temperaturii cu 4°C pe minut, putându-se opri în apropierea punctului de topire. Un bloc de răcire, alimentat cu apă, poate grăbi răcirea la determinări în serie. Înregistrarea punctelor de răcire se efectuează cu termometre etalonate pentru diferite domenii care se introduc în tubul de protecție *T*, iar dispozitivul optic *D* atașat ocularului *OK* permite citirea gradațiilor termometrului în ocularul microscopului. Două camere protectoare de căldură cu geam de sticlă și fixate cu clemele cu arc *C*₁ și *C*₂ izolează substanța de curenții de aer. Substanța de cercetat pulverizată se pune pe un suport de sticlă, se acoperă cu o lamelă microscopică și este mărită de aproximativ 100 de ori. În cazul substanțelor volatile se utilizează cuve speciale.

Aparatul se mai poate utiliza pentru determinarea indicilor de refracție ai solidelor în lumină monocromatică, obținută cu un filtru roșu *F*. Practic, în lucrarea de față, se determină la microscop punctele de topire finale și inițiale și se trasează curba de echilibru «liquidus», respectiv, «solidus», pentru sistemul izomorf naftalină— β -naftol, pentru 9 compoziții cunoscute și pentru substanțele pure. Se determină apoi punctul de topire al unei compoziții necunoscute care se identifică cu ajutorul diagramei de echilibru:

a) se pune substanța între plăcuțele de sticlă curate și se fixează clemele *C*₁ și *C*₂;

b) se dispune termometrul paralel cu sistemul optic *D* și cu ajutorul șuruburilor *d*₁ și *d*₂ meniscul termometrului se aduce în câmpul vizual și se potrivește claritatea;

c) se deschide rezistența de încălzire care se fixează aproximativ la temperatura de topire;

d) Când se observă topirea, încălzirea se oprește, măbind rezistența, și se înregistrează punctul inițial, respectiv final, de topire. Datele experimentale se vor prezenta într-un tabel de forma:

Nr. det.	Compoziția amestecului naftalină— β naftol		t_{top} , °C	
	% β naftol [% (2)]	$X_{\beta\text{-naftol}}$ (X_1)	inițială	finală
1				
.				
.				
.				

unde % β -naftol reprezintă concentrația procentuală a β -naftolului în amestecul omogen dat, iar $X_{\beta\text{-naftol}}$ este fracția molară corespunzătoare.

Se vor reprezenta grafic valorile t_{top} , °C, în funcție de $X_{\beta\text{-naftol}} = X_2$ (curbele «Solidus» și «Liquidus»), iar pe baza acestor curbe, prin măsurarea temperaturii de topire a unui amestec de compoziție necunoscută, se va determina fracția molară a β -naftolului în acest amestec.

Notă: Trasarea diagramei de fază se poate face și utilizând metoda de analiză termică, descrisă amănunțit în următoarea lucrare.

Lucrarea 12

Diagrama de fază a unui sistem cu eutectic.

Analiza termică a unui sistem care nu formează cristale mixte

Aspecte teoretice

Dacă doi componenți ai unui sistem binar sunt total miscibili în topitură și total nemiscibili în fază solidă, diagrama de fază atestă prezența unui eutectic (figura I.71). La răcirea topiturii se stabilește un echilibru între soluția lichidă și cristalele unuia dintre componenți (1 sau 2). Astfel, în cazul componentului 1 relația van't Hoff se scrie sub forma:

$$\frac{d \ln K_1}{dT} = \frac{\Delta H_{m, \text{top}, 1}}{RT^2} \quad (\text{I.225})$$

unde: K_1 — constanta de repartiție a componentului 1 între faza lichidă și cea solidă și este egală cu raportul X_1^l/X_1^s ; $\Delta H_{m, \text{top}, 1}$ — căldura molară latentă de topire a componentului 1. Dar deoarece cele două substanțe nu formează cristale mixte, adică faza solidă este substanța 1 în stare pură ($X_1^s=1$), rezultă că: $K_1=X_1^l$.

Astfel, după separarea variabilelor și integrarea ecuației (I.225), de la temperatura curentă T (când compoziția lichidului este X_1^l) până la valoarea temperaturii de topire a solidului (când $X_1^l=1$), se obține:

$$\ln X_1^l = \frac{\Delta H_{m, \text{top}, 1}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{s, 1}} \right) \quad (\text{I.226})$$

În cazul componentului 2 se obține similar:

$$\ln X_2^l = \frac{\Delta H_{m, \text{top}, 2}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{s, 2}} \right) \quad (\text{I.227})$$

Ecuațiile (I.226) și (I.227) sunt cunoscute sub denumirea de ecuații Schröder-van Laar pentru sisteme cu eutectic. Reprezentarea grafică corespunzătoare acestor relații este, în fapt, exprimarea dependențelor $T-X_1$ și $T-X_2$ și corespunde curbelor $T_{s,1}E$ și $T_{s,2}E$ din figura I.61. Punctul E reprezintă soluția sistemului de ecuații (I.226)

și (I.227). La temperatura T_E cei doi componenți cristalizează concomitent. Exemple de sisteme cu un singur eutectic sunt: naftalină—*p*-nitrofenol, naftalină—difenilamină, naftalină—benzen, LiCl—KCl, CaO—MgO și unele aliaje (Pb—Ag, Cd—Sb etc).

Partea experimentală

Se va studia experimental sistemul binar naftalină—*p*-nitrofenol pentru care se va construi diagrama izobară temperatură—compoziție, utilizând metoda analizei termice (metoda curbelor de răcire). Metoda analizei termice constă în trasarea curbelor de răcire ale componenților puri lichizi și ale amestecurilor lichide de diverse compoziții.

Pentru trasarea curbelor de răcire se încălzește mai întâi sistemul dat (component pur sau amestec), până la obținerea unei mase fluide omogene, după care se întrerupe încălzirea. Se procedează apoi la răcirea controlată a sistemului care se plasează într-un recipient care să asigure un schimb de căldură lent și uniform între sistem și mediul exterior. Se urmărește variația temperaturii sistemului în funcție de timp, prin plasarea unui termometru (sau a unui instrument indicator de temperatură) în lichidul dat, acesta aflându-se sub agitare lentă. Înregistrând temperatura, la intervale de timp egale, se obțin curbele de răcire pentru un sistem dat (figura I.71). Curbele de răcire caracteristice componenților puri (*A* și *B* în figura I.71) exprimă o scădere regulată a temperaturii (pantă constantă) până ce se atinge temperatura de solidificare a componentului T_A sau T_B , când devine orizontală. Menținerea constantă a temperaturii la solidificarea substanței se explică prin eliberarea căldurii latente de topire a compusului dat. După solidificarea completă a componentului, temperatura începe să scadă din nou cu viteză constantă.

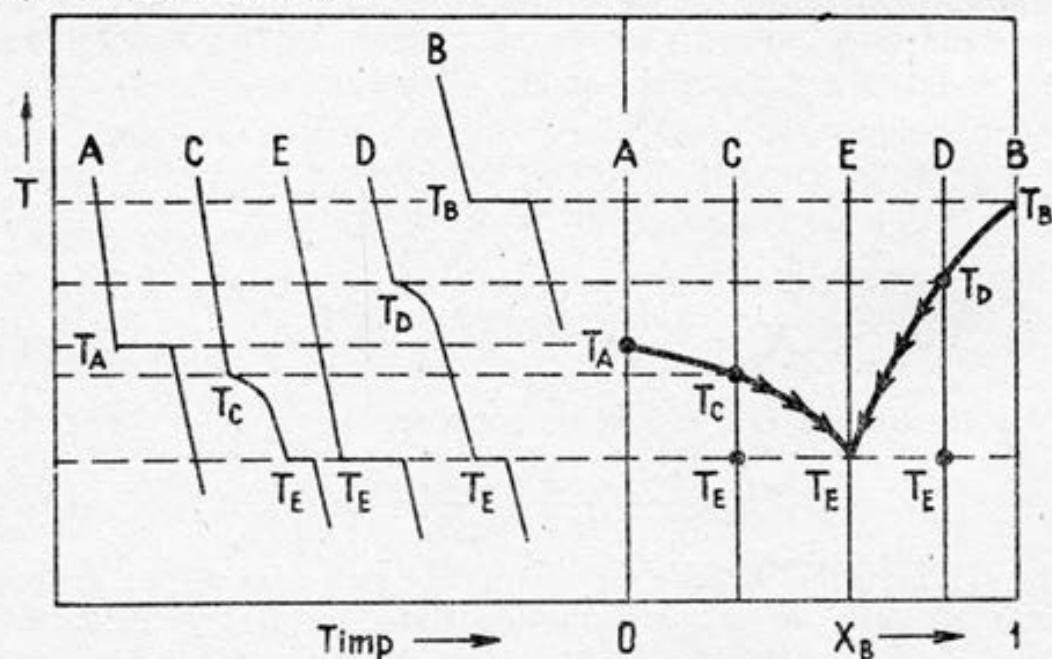


Fig. I.71. Curbe de răcire și diagrama de fază pentru un sistem de doi componenți nemiscibili în faza solidă (cu un singur eutectic)

Curbele de răcire ale unor amestecuri de o compoziție dată C sau D prezintă o modificare de pantă la temperatura T_C , respectiv T_D , care se datorează solidificării componentului aflat în exces față de compoziția eutectică. În acest caz nu se mai obține un palier orizontal (ca în cazul componentului pur), ci o scădere a temperaturii cu o viteză din ce în ce mai mare, datorită faptului că, pe măsură ce se separă cristalele componentului în exces, se schimbă și compoziția topiturii și deci și temperatura de echilibru. După separarea întregului exces față de compoziția eutectică, temperatura T_E rămâne constantă, separându-se cristale din ambii componenți, cu o compoziție corespunzătoare amestecului eutectic. Temperatura corespunzătoare eutecticului T_E este un punct invariant la presiune constantă (ca și punctul de topire al unui component pur).

Dacă amestecul studiat are compoziția eutectică E , curba de răcire prezintă un palier orizontal la temperatura T_E , mai coborâtă decât cea a componenților puri, compoziția amestecului eutectic rămânând constantă în timpul separării cristalelor. Pentru aceeași cantitate totală de amestec lungimea palierului depinde de cantitatea de eutectic conținută în amestecul respectiv, deci de compoziția amestecului. Palierul maxim corespunde amestecului având compoziția eutectică, iar un palier nul la temperatura eutectică indică componentele sistemului în stare pură. Uneori sistemul se poate răci, sub temperatura de solidificare, fără apariția fazei solide (fenomenul de subrăcire a lichidului), dar imediat după formarea fazei solide se degajă căldura latentă de topire, ceea ce conduce la revenirea curbei la palierul corespunzător temperaturii de topire.

Pe baza curbelor de răcire corespunzătoare substanțelor pure și diverselor amestecuri se trasează diagrama de fază a sistemului dat, utilizând procedeul prezentat în figura I.71.

Experimental se va proceda la realizarea a nouă amestecuri de naftalină—*p*-nitrofenol, cu compoziții ce acoperă tot domeniul de concentrație. Acestea se introduc în fiole de sticlă (de cca 20 cm³) și se încălzesc pe o baie de ulei până la topirea lor completă (aproximativ 120°C). Topitura se răcește apoi lent și uniform, prin scoaterea sa din baia de ulei și introducerea într-o manta de sticlă. Existența stratului de aer dintre cele două fiole de sticlă asigură o răcire controlată, evitându-se fenomenul de subrăcire. Pentru înregistrarea temperaturii în fiola cu lichid se introduce un termometru cu precizie de zecime de grad. Agitarea sistemului lichid se poate face magnetic, introducând un magnet în lichidul dat. Citirea temperaturii se face din 15 în 15 secunde și se continuă până la 25°C.

Se trasează curbele de răcire pentru componenții puri și pentru amestecurile de compoziție cunoscută, reprezentând grafic variația de temperatură în funcție de timp pentru diversele amestecuri studiate. Forma acestor curbe va fi similară cu cea prezentată în figura I.71, fiind specifică unui sistem care prezintă un eutectic. Pe baza acestor curbe de răcire se trasează apoi diagrama de fază prin marcarea temperaturii la care începe procesul de cristalizare

(marcată prin palier la componenții puri sau prima schimbare de pantă la amestecuri) în dreptul compozițiilor corespunzătoare (vezi figura 1.71 care ilustrează acest procedeu). Prin unirea punctelor la care începe cristalizarea se obține curba de solidificare formată din două ramuri ($T_A - T_E$ și $T_B - T_E$) care este denumită curba «Liquidus». Prin unirea punctelor la care s-a terminat solidificarea (temperatura palierelor pentru amestecuri) se obține curba de topire (curba «Solidus»), care este, în acest caz, o dreaptă paralelă cu axa absciselor, situată la temperatura T_E .

Datele experimentale se trec într-un tabel ca cel prezentat mai jos, valorile concentrațiilor date în acest tabel nefiind însă strict obligatorii.

Nr. def.	timp, s	Temperatura probei, °C					
		A	10% B	20% B	90% B	B
1							
2							
.							
.							
.							

Din diagrama de fază, construită pe baza datelor din tabel, se citesc temperatura și compoziția eutecticului format din cele două substanțe A și B.

Lucrarea 13

Analiza termică a unui aliaj

Pe baza datelor de analiză termică se va trasa diagrama de echilibru în sistemul Sn — Pb, un aliaj folosit pentru lipit în industria electrotehnică. Pentru aceasta se pregătesc câteva aliaje de Sn și Pb, de compoziții cunoscute, care se pun în creuzete de porțelan și se introduc pe rând într-un cuptor (bloc metalic) încălzit electric. Creuzetul cu aliaj este prevăzut cu un capac prin care se introduce un termometru sau un termoelement pus în legătură cu un milivoltmetru. Cuptorul se conectează la sursa de curent și se încălzește până la cca 360°C, când aliajul se topește, apoi se deconectează cuptorul și se așteaptă ca temperatura să scadă, citind indicațiile senzorului de temperatură din minut în minut până ce temperatura atinge 170°C.

Pentru scoaterea termometrului din amestec se reîncălzește sistemul până la topire. Creuzetul, cu amestecul lichid deja analizat, se scoate din cuptor și în locul său se introduce creuzetul cu altă probă de analizat, procedând similar cu acest nou amestec.

După analiza tuturor amestecurilor se reprezintă grafic variația temperaturii în funcție de timp (adică se trasează curbele de răcire) pentru întreaga serie de aliaje. Utilizând temperaturile de solidificare, citite pe aceste curbe, se trasează diagrama de fază a aliajului Sn — Pb (vezi procedeul discutat în lucrarea anterioară). Pentru substanțele pure se pot determina experimental temperaturile de topire sau se iau din tabele: Pb — 360°C și Sn — 232°C.

C. Sisteme cu trei componente

Pentru un sistem ternar prezent într-o singură fază $\Phi=1$, conform legii fazelor a lui Gibbs, varianța maximă este egală cu 4:

$$G_L = C - \Phi + 2 = 3 - 1 + 2 = 4$$

Aceste patru grade de libertate (de exemplu temperatura, presiunea și două concentrații) ar implica o reprezentare grafică în patru dimensiuni. Dacă unul dintre parametri se menține la o valoare constantă (de exemplu presiunea), atunci pentru un sistem ternar monofazic reprezentarea celorlalți parametri se poate face în spațiul tridimensional. Diagrama de fază se va reprezenta în acest caz cu ajutorul unei prisme triunghiulare, unde concentrațiile se vor scrie pe bază, iar temperatura pe verticală. Dacă alături de presiune se menține și temperatura constantă, atunci legea fazelor se scrie: $G_L = C - \Phi$, care în cazul când $\Phi=1$, devine $G_L = 3 - 1 = 2$.

Dacă în sistemul ternar, aflat la P și T constante, sunt prezente două faze $\Phi=2$, atunci: $G_L = 3 - 2 = 1$, adică există un singur grad de libertate. Echilibrul de faze în sisteme ternare se reprezintă folosind sistemul de coordonate triunghiular propus de Gibbs, care va fi prezentat la o lucrare experimentală ce va fi descrisă mai jos.

Dacă o substanță i are o solubilitate diferită în doi solvenți lichizi nemiscibili, care formează două faze diferite α și β , atunci, dacă pentru acest sistem ternar se ia ca variabilă independentă concentrația componentului i într-unul din solvenți, valoarea concentrației aceluiași component în celălalt solvent va fi dependentă de prima valoare. Legea care exprimă acest lucru este legea de distribuție (repartiție) Nernst:

$$C_i^\beta / C_i^\alpha = K_i (T, P) \quad (1.228)$$

unde $K_i (T, P)$ este constanta de distribuție Nernst.

Dacă din sistemul de trei lichide unele lichide sunt total miscibile, iar altele parțial miscibile, atunci în diagrama triunghiulară se va exprima echilibrul dintre două faze lichide (echilibrul lichid—lichid pentru un sistem ternar). În cazul echilibrului lichid—vapori pentru un sistem ternar, ca și la sistemul binar, interesează modul în care variază temperatura de fierbere în funcție de compoziție.

În ceea ce privește echilibrul solid—lichid pentru un sistem ternar există o multitudine de tipuri de sisteme. Pentru reprezen-

țarea echilibrului de faze în sistemul ternar se recurge la modelul prisme triunghiulare, dar, pentru a evita dezavantajele reprezentării spațiale, se procedează la proiectarea curbelor pe planul orizontal al triunghiului compozițiilor.

C.1. ECHILIBRUL LICHID—LICHID ÎNTR-UN SISTEM TERNAR

Lucrarea 14

Repartiția unei substanțe între doi solvenți nemiscibili.
Legea de distribuție Nernst

Lucrarea are ca scop studiul distribuției la echilibru a unui solvit între doi solvenți nemiscibili. Repartiția dintre doi solvenți se folosește pe scară largă în practică pentru a extrage anumiți componenți din amestecuri, sub denumirea de extracție cu solvenți. Astfel de experiențe dau indicații privind asocierea sau disocierea solvitului într-una din faze, despre natura ionilor complecși și constantele lor de disociere.

Aspecte teoretice

Când două faze lichide sunt în echilibru, o substanță dizolvată se va distribui între cele două faze, potrivit unui echilibru bine definit. Dacă considerăm că cei doi solvenți de contact reprezintă fazele α și β , iar solvitul care este prezent în fiecare strat este componentul i , atunci, conform condiției generale de echilibru, între fazele unui sistem eterogen, potențialele chimice ale substanței i în cele două faze vor fi egale, adică: $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$. Scriind μ_i^α și μ_i^β în funcție de potențialul chimic standard μ_i^θ și de activitate a_i , obținem:

$$\mu_i^{\theta, \alpha}(T, P) + RT \ln a_i^\alpha = \mu_i^{\theta, \beta}(T, P) + RT \ln a_i^\beta \quad (\text{I.229})$$

unde: a_i^α și a_i^β — activitățile componentului i în cele două faze; $\mu_i^{\theta, \alpha}$ și $\mu_i^{\theta, \beta}$ — potențialele chimice standard ale componentului i în cele două faze. Relația (I.229) se poate scrie sub forma:

$$\ln (a_i^\beta / a_i^\alpha) = (\mu_i^{\theta, \beta} - \mu_i^{\theta, \alpha}) / RT \quad (\text{I.230})$$

Deoarece membrul drept al ecuației (I.230) este constant, la T și P constante, se poate scrie deci:

$$a_i^\beta / a_i^\alpha = K_i(T, P) \quad (\text{I.231})$$

unde $K_i(T, P)$ este constantă pentru componentul i la o temperatură și o presiune date, nedepinzând de concentrație și se numește constantă (coeficient) de distribuție (repartiție) Nernst. Ecuația (I.231) reprezintă forma generalizată a legii de distribuție a lui Nernst și arată că raportul activităților substanței i în fazele α și β aflate în echilibru, pentru T și P date, este constant. Activitatea unui compo-

ment i se poate scrie ca produsul dintre fracția sa molară X_i și coeficientul de activitate γ_i , astfel încât ecuația (I.231) devine:

$$\gamma_i^\beta \cdot X_i^\beta / \gamma_i^\alpha \cdot X_i^\alpha = K_i (T, P) \quad (I.232)$$

În soluții perfecte și diluate ideale, constanta de distribuție se exprimă în funcție de fracțiile molare ale componentului i în cei doi solvenți, deoarece $\gamma_i^\alpha = \gamma_i^\beta = 1$, adică:

$$K_i (T, P) = X_i^\beta / X_i^\alpha \quad (I.233)$$

La concentrații mici raportul fracțiilor molare poate fi înlocuit cu cel al concentrațiilor molare C_i , astfel încât se obține forma uzuală a legii lui Nernst pentru soluții diluate:

$$C_i^\beta / C_i^\alpha = K_i (T, P) \quad (I.234)$$

Ecuația (I.234) arată că, la T și P date, valorile concentrațiilor substanței i în cei doi dizolvanți nu se pot modifica independent: dacă se modifică una dintre concentrații, de exemplu C_i^α , atunci automat se modifică și cealaltă concentrație, astfel încât raportul lor să rămână totdeauna constant. Dacă una dintre faze are comportare ideală și cealaltă neideală, atunci (ecuația (I.232)) permite calcularea coeficientului de activitate în faza neideală.

În cazul fenomenelor de asociere sau disociere ale moleculelor substanței i în soluție, formularea constantei de distribuție reflectă aceste fenomene. Astfel, dacă solvitul se asociază, molecula sa fiind formată din m meri în faza β , potrivit reacției: $m A \rightleftharpoons (A)_m$, se poate arăta că legea lui Nernst se scrie, în acest caz, sub forma:

$$C_i^\beta / (C_i^\alpha)^m = K \quad (I.235)$$

Dacă asocierea nu este completă, valoarea lui m calculată din ecuația (I.235) nu va fi un număr întreg și poate varia cu concentrația. Cei mai potriviți pentru studiul de asociere sunt acizii carboxilici, deoarece, în general, aceștia formează molecule duble în solvenți nepolari sau în fază gazoasă, însă formează molecule simple în solvenți polari (ca de exemplu apa). Unii acizi carboxilici, ca de exemplu acidul acetic, sunt foarte slabi, încât ionizarea lor, în apă poate fi practic neglijată.

Utilizând legea de distribuție Nernst, se pot calcula volumul și numărul de extracții necesare pentru a extrage o substanță dizolvată dintr-un solvent, utilizând un al doilea solvent, nemiscibil cu primul, dar în care substanța dizolvată are o solubilitate mai mare (de exemplu extragerea I_2 cu CS_2 dintr-o soluție apoasă). Considerăm un volum V dintr-o soluție în care se află dizolvate g grame dintr-o substanță pe care urmează să o extragem cu un al doilea solvent. Peste volumul V se adaugă un volum l din al doilea solvent, nemiscibil sau puțin miscibil cu primul solvent. După prima extracție în soluția inițială rămân doar g_1 grame de substanță, restul de substanță, adică $(g - g_1)$ grame, trecând în cealaltă fază. Cores-

punzător, concentrațiile molare în cele două faze vor fi egale cu g_1/V , respectiv $(g - g_1)/l$, astfel încât valoarea constantei de distribuție Nernst va fi:

$$K = \frac{g_1/V}{(g - g_1)/l} \quad (I.236)$$

Din ecuația (I.236) se poate obține explicitarea valorii g_1 sub forma:

$$g_1 = g \cdot KV / (KV + 1) \quad (I.237)$$

După extracția a doua, în solventul inițial vor rămâne g_2 grame de substanță și analog putem scrie:

$$g_2 = g_1 \cdot KV / (KV + 1) \quad (I.238)$$

Ținând seama de valoarea g_1 dată de ecuația (I.237), se obține:

$$g_2 = g \cdot (KV / KV + 1)^2 \quad (I.239)$$

și analog, după n extracții repetate, rezultă forma generală:

$$g_n = g \cdot (KV / KV + 1)^n \quad (I.240)$$

care permite calculul cantității de substanță g_n rămasă în soluția inițială, după n extracții cu un solvent nemiscibil cu primul. Din ecuația (I.240) se observă că este mai convenabil să se utilizeze o cantitate mai mică de solvent l și să se repete operația de mai multe ori.

Partea experimentală

Se va analiza distribuția acidului acetic între apă și eter etilic și între apă și benzen. Pentru aceasta se prepară patru soluții de acid acetic în apă de concentrații egale cu 1,00 mol/l; 0,75 mol/l; 0,50 mol/l și 0,025 mol/l. Aceste soluții se titrează pe rând, luând din fiecare câte 2 ml soluție de acid acetic, cu o soluție de NaOH care are concentrația de aproximativ 0,2 mol/l, în prezența fenolftaleinei, notând numărul de ml de NaOH utilizat pentru titrare. Se iau patru flacoane curate și uscate și se introduc în fiecare câte 20 ml soluție de acid acetic de concentrație diferită. Se adaugă apoi în fiecare flacon câte 20 ml eter etilic. Se astupă flacoanele cu dopuri și se termostatează cca 15 minute în termostat, fără a mai fi agitate, până se separă fazele. Fără a scoate flacoanele din termostat, se iau cu o pipetă uscată câte 2 ml soluție apoasă de acid acetic, din fiecare flacon, care se pun în patru pahare și apoi se titrează pe rând cu aceeași soluție de NaOH, în prezența fenolftaleinei; se notează volumul de NaOH consumat la titrare.

Se face o a doua serie de determinări, utilizând benzen în loc de eter etilic.

Calculule

Pentru calcularea constantei de distribuție a acidului acetic între eter și apă sunt necesare concentrațiile acidului acetic în cele

două faze. În timp ce concentrația acidului în faza apoasă C_1^3 se află direct prin titrarea finală, concentrația acidului acetic în faza eterică C_1^3 se află prin diferență: $C_1^3 = (C_{oi} - C_1^2)$, unde C_{oi} este concentrația inițială a acidului acetic. Constanta de distribuție a acidului acetic între cele două faze va fi:

$$K = C_1^3 / C_1^2 = (C_{oi} - C_1^2) / C_1^2 \quad (I.241)$$

Deoarece concentrațiile sunt proporționale cu volumele soluțiilor de NaOH folosite la titrare, raportul concentrațiilor poate fi înlocuit cu raportul volumelor și deci:

$$K = V_1^3 / V_1^2 = (V_{oi} - V_1^2) / V_1^2 \quad (I.242)$$

unde: V_{oi} — numărul de ml soluție de NaOH utilizați la titrarea a 2 ml soluție de acid acetic de concentrațiile 1,00; 0,75; 0,50 și 0,25 mol/l; V_1^2 — numărul de ml de NaOH utilizați la titrarea a 2 ml soluție de acid acetic luați din faza apoasă a sistemului apă—eter pentru fiecare concentrație. Rezultatele se trec într-un tabel de forma:

C_{CH_3COOH} , mol/l	V_{oi} , ml	V_1^2 , ml	V_1^3 , ml	$K = V_1^3 / V_1^2$	\bar{K}
1,00					
0,75					
0,50					
0,25					

Calcululele sunt similare în cazul utilizării benzenului.

Pentru calcularea gradului de asociere se reprezintă grafic $\ln C_1^3$ în funcție de $\ln C_1^2$, când, conform ecuației:

$$\ln C_1^3 = m \ln C_1^2 + \ln K$$

rezultată din logaritmare ecuației (I.235), valoarea lui m se obține ca panta dreptei obținute în aceste coordonate. Se interpretează valoarea lui m obținută pentru cele două sisteme studiate.

Sugestii pentru alte lucrări

Se pot studia următoarele sisteme:

- iod în tetraclorură de carbon și apă;
- acid succinic în apă și eter etilic;
- acid salicilic în apă și cloroform;

— acid benzoic în apă și benzen.

În sistemul care conține acid succinic se va constata că nu au loc fenomene de asociere, în timp ce în cazul acidului benzoic acesta se va asocia într-unul din solvenți.

Lucrarea 15

Determinarea experimentală a curbei de solubilitate a unui sistem ternar.

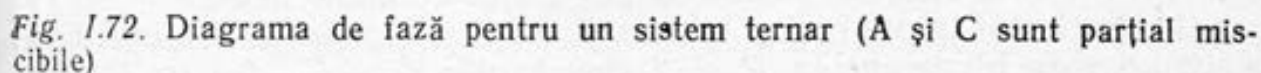
Diagrama Gibbs

Se vor determina experimental curba de solubilitate (izoterma de solubilitate) a unui sistem ternar ce conține doi componenți parțial miscibili, precum și linia de legătură și constanta de distribuție Nernst.

Aspecte teoretice

Dacă două lichide A și C sunt parțial miscibile, solubilitatea lor reciprocă poate fi influențată de adaosul unui al treilea component B. În cazul când lichidul B este solubil numai în unul dintre lichidele A și C, atunci, de obicei, solubilitatea lor reciprocă scade, iar dacă lichidul B este miscibil cu fiecare dintre lichidele A și C, atunci solubilitatea lor reciprocă crește. Tipul de sistem ternar este determinat de miscibilitatea celor trei componenți: pot fi parțial miscibile o pereche de lichide, două sau chiar toate cele trei perechi. Studiul diagramelor de fază ale acestor sisteme are o importanță teoretică și practică, fiind legat de procesul de extracție utilizat în metalurgie, în industria farmaceutică, în operația de fracționare a polimerilor etc.

Diagrama de fază a unui sistem ternar, la presiune și temperatură constante, se trasează utilizând modelul triunghiului echilateral (triunghiul Gibbs) ca sistem de coordonate, prezentat în fig. (I.72). Cei trei componenți puri sunt figurați în vârfurile A, B, C ale unui triunghi echilateral. Compozițiile sistemelor binare corespund unor puncte de pe laturile triunghiului, iar compozițiile ternare unor puncte din interiorul triunghiului Gibbs. Compoziția unui amestec ternar, reprezentată prin punctul N, se poate obține ducând paralelele la laturile triunghiului: N_a , N_b și N_c . Conform celor știute din geometrie, $N_a + N_b + N_c =$ latura triunghiului. Dacă latura triunghiului se consideră egală cu 100 unități, atunci amestecul ternar are următoarea compoziție procentuală: $\overline{Ba} = \% A$; $\overline{Cb} = \% B$ și $\overline{Ac} = \% C$. În cazul dat se observă ușor că valorile compozițiilor procentuale sunt: 30% A; 60% B și 10% C. În sistemul ilustrat în figura (I.72) componenții A și C sunt parțial miscibili, iar perechea A și B și perechea B și C sunt total miscibile. La adăugarea treptată de component C peste componentul A se va forma, la început,



Prin adăugarea unei cantități oarecare din componentul B la amestecul bifazic al componentilor A și C, acesta se va distribui între cele două faze lichide, formând două faze ternare în echilibru; la atingerea însă a unei anumite cantități a substanței A se obține o singură fază a amestecului ternar și punctul corespunzător astfel rezultat se situează pe curba de solubilitate. Această curbă de echilibru (trasată în figura I.72) se obține procedând în mod similar cu amestecuri binare de diverse compoziții și unind punctele corespunzătoare diverselor amestecuri ternare, la limita de trecere a sistemului bifazic în monofazic (fig. I.72).

163

de solubilitate) corespunde unui sistem ternar cu două faze (sistem eterogen). Cele două faze în echilibru pentru amestecul eterogen exprimat prin punctul O au compozițiile reprezentate prin punctele K și L , care se unesc prin așa-numita linie de legătură KL (dreapta conjugată sau conodă), iar cele două faze se numesc soluții conjugate. Liniile de legătură corespunzătoare unei compoziții globale diferite (O , R etc.) nu sunt paralele între ele și se distribuie sub formă de fascicol, iar pe măsura creșterii cantității componentului B , aceste linii devin tot mai scurte. Cantitățile relative ale fazelor K și L sunt proporționale cu lungimile \overline{OL} și \overline{OK} , conform regulii pârghiei:

$$\text{Masa fazei } K / \text{Masa fazei } L = \overline{OL} / \overline{OK} \quad (1.243)$$

Dacă cantitatea de component B crește, compozițiile conjugate se apropie una de alta, astfel încât în punctul P cele două soluții conjugate au aceeași compoziție și cele două faze se contopesc într-una singură. Acest punct este denumit punct critic de solubilitate, a cărui poziție nu coincide cu punctul maxim al curbei de solubilitate M pentru lichide cu solubilitate diferită în B . În cazul sistemului prezentat (fig. 1.72) liniile de legătură sunt înclinate spre stânga, indicând prin aceasta că B este mai solubil în faza bogată în component C decât în faza mai bogată în component A .

În domeniul monofazic, situat deasupra curbei de solubilitate, sistemul este bivariant la P și T constante: $G_L = C - \Phi = 3 - 1 = 2$ și pentru definirea lui trebuie să se specifice concentrațiile a doi dintre cei trei componenți (al treilea se deduce prin scăderea din 100 a sumei procentelor de masă sau din unitate a sumei fracțiilor molare ale celorlalți doi componenți). Domeniul eterogen (cu două faze), aflat sub curba de solubilitate este monovariant: $G_L = C - \Phi = 3 - 2 = 1$ și deci definirea lui necesită cunoașterea concentrației unui singur component.

Curbele binodale variază cu temperatura astfel încât, dacă se ia temperatura ca variabilă, reprezentarea diagramei de fază se face utilizând o prismă triunghiulară cu temperatura înscrisă pe verticală.

Partea experimentală

Se propune pentru studiu sistemul ternar apă—cloroform—acid acetic, în care apa și cloroformul reprezintă amestecul de lichide parțial miscibile, în timp ce acidul acetic este total miscibil, atât cu apa, cât și cu cloroformul. Se prepară câte 50 g de soluții de concentrațiile 10; 25; 40 și 60 % acid acetic în apă și se termostatează la 25°C. După realizarea temperaturii de 25°C, soluțiile binare se titrează cu cloroform până la apariția primei opalescențe persistente, care este semnalul apariției unei noi faze. Se prepară, de asemenea, câte 50 g de soluții de acid acetic în cloroform de concentrațiile 10; 25; 40 și 60%, care, după termostatarea la 25°C, se titrează cu apă până la obținerea primei turbidități.

Se calculează compoziția procentuală a amestecurilor ternare eterogene astfel obținute și se reprezintă în sistemul triunghiular Gibbs. La punctele obținute pentru trasarea curbei de solubilitate, se adaugă și cele două puncte de pe axa apă—cloroform, ce corespund solubilității reciproce a celor două lichide, și anume: solubilitatea apei în cloroform este de 0,8%, iar a cloroformului în apă de 0,2%. Datele experimentale se înscriu într-un tabel în care se notează cantitățile din fiecare component și concentrația procentuală corespunzătoare separării în două faze a amestecului ternar, iar valorile obținute pentru diverse determinări se fixează în diagrama triunghiulară.

Pentru construirea unei linii de legătură se prepară un amestec ternar eterogen ce corespunde unui punct O situat sub curba de solubilitate trasată (de exemplu 10% acid acetic, 45% apă și deci 45% cloroform). Amestecul se termostatează la 25°C timp de minimum 20 minute, perioadă în care se realizează echilibrul dintre cele două faze, acidul repartizându-se între faza apoasă și faza cloroformică. Apoi se separă cele două faze lichide și se determină compoziția lor. Pentru aceasta se iau probe de cca 5 ml din fiecare fază care se titrează cu soluție de NaOH de concentrație 0,2 N, folosind fenolftaleină ca indicator. Utilizând metoda picnometrică, se determină densitățile celor două faze și astfel se poate calcula concentrația în procente de masă a acidului acetic în fiecare fază. Se înțelege ușor că faza cloroformică, având densitate mai mare decât cea apoasă, va constitui stratul inferior de lichid. Concentrațiile acidului acetic determinate permit fixarea compozițiilor fazelor în echilibru K și L ; aceste puncte se pot afla ducând paralele la latura $H_2O-CHCl_3$, la valorile date ale procentelor de masă ale acidului acetic în apă și cloroform, până la intersecția cu curba de solubilitate. Unind aceste două puncte obținute, rezultă conoda (linia de legătură) corespunzătoare amestecului ternar eterogen studiat. În diagrama Gibbs se reprezintă de asemenea compoziția amestecului ternar studiat și conoda trebuie să treacă prin acest punct. Se repetă determinările pentru amestecuri ternare eterogene ce conțin 20; 30 și 40% acid acetic, 45% cloroform și restul apă, când se obțin alte conode.

Coeficientul de repartitie Nernst a acidului acetic între apă și cloroform se poate calcula, conform ecuației (I.228), cunoscând concentrațiile acidului acetic în cele două faze:

$$K' = \frac{\% \text{ acid acetic în faza apoasă}}{\% \text{ acid acetic în faza cloroformică}} \quad (I.244)$$

Valoarea coeficientului K va fi aceeași pentru diversele sisteme studiate.

Cunoscând forma diagramei Gibbs pentru un sistem ternar dat, se pot efectua calcule privind procesul de extracție, în vederea separării componentelor amestecului.

În cadrul unei lucrări experimentale se poate studia sistemul benzen—apă—acid acetic, la diferite temperaturi, când se va observa deplasarea limitei de separare între amestecul omogen și cel eterogen.

Capitolul 1.3

SOLUȚII LICHIDE.

PROPRIETĂȚILE SOLUȚIILOR LICHIDE.

DETERMINAREA UNOR PARAMETRI

STRUCTURAL-TERMODINAMICI

DIN MĂSURĂTORI ÎN SOLUȚIE

1.3.1. Considerații teoretice

După forma potențialelor chimice ale componentilor, soluțiile pot fi clasificate în: a) soluții ideale și b) soluții neideale. Pentru soluțiile ideale:

$$\mu_1 = \mu_1^0(T, P) + RT \ln X_1 \quad (\text{I.245})$$

iar pentru soluțiile neideale:

$$\mu_1 = \mu_1^0(T, P) + RT \ln a_1 = \mu_1^0(T, P) + RT \ln (X_1 \gamma_1) \quad (\text{I.246})$$

unde: μ_1^0 — potențialul chimic standard; a_1 — activitatea; X_1 — fracția molară; γ_1 — coeficientul de activitate al componentului i. Valorile coeficienților de activitate depind de alegerea sistemului de referință. Pentru unele soluții, numite soluții perfecte, ecuația (I.245) se aplică pentru toți componentii și pentru întreg domeniul de concentrație (deci inclusiv pentru $X_1=1$) astfel încât, în cazul unei soluții binare perfecte:

$$\mu_1 = \mu_1^0(T, P) + RT \ln X_1 \quad (\text{I.247})$$

$$\mu_2 = \mu_2^0(T, P) + RT \ln X_2 \quad (\text{I.248})$$

unde: μ_1^0 și μ_2^0 — potențialele chimice ale componentilor respectivi în stare pură. O categorie specială de soluții o constituie cea a soluțiilor diluate. În cazul unei soluții binare diluate în care componentul 1 este solventul, potențialele chimice sunt egale cu:

$$\mu_1 = \mu_1^0(T, P) + RT \ln X_1 \quad (1.249)$$

$$\mu_2 = \mu_2^0(T, P) + RT \ln X_2 \quad (1.250)$$

adică, doar pentru solvent, potențialul chimic standard este egal cu potențialul său chimic în stare pură: $\mu_1^0 = \mu_1^1$, în timp ce pentru substanța dizolvată $\mu_2^0 \neq \mu_2^1$. Dacă pentru caracterizarea abaterii de la idealitate, în locul activității, se utilizează coeficientul osmotic al solventului, Φ , atunci ecuația potențialului chimic al solventului (componentul 1) se scrie sub forma:

$$\mu_1 = \mu_1^0(T, P) + \Phi RT \ln X_1 \quad (1.251)$$

în loc de:

$$\mu_1 = \mu_1^0(T, P) + RT \ln (X_1 \cdot \gamma_1) \quad (1.246)$$

cum ar rezulta din ecuația (1.246). Deci:

$$\Phi \cdot \ln X_1 = \ln (X_1 \cdot \gamma_1) \text{ sau } (\Phi - 1) = \ln \gamma_1 / \ln X_1 \quad (1.252)$$

Valorile γ_1 și γ_2 sunt funcții de temperatură, presiune și compoziție, depinzând de alegerea sistemului de referință. O metodă de determinare a coeficienților de activitate este cea bazată pe măsurători de presiuni de vapori ale soluției (vezi lucrarea 2, pag. 115), în timp ce pentru determinarea coeficientului osmotic se preferă utilizarea proprietăților coligative ale soluțiilor (vezi lucrarea 9, pag. 143).

În cazul soluțiilor neideale, pentru obținerea unor mărimi extensive, în locul mărimilor molare (volum molar V_{mi} , entalpie molară H_{mi}) se utilizează mărimile molare parțiale (volum molar parțial \bar{V}_{mi} , entalpie molară parțială \bar{H}_{mi} etc.). Astfel, pentru o soluție cu comportare ideală pe tot domeniul de compoziție (soluție perfectă) mărimea totală extensivă a amestecului Y_{id} este suma mărimilor molare corespunzătoare din stare pură Y_{mi} :

$$Y_{id} = n_1 Y_{m1} + n_2 Y_{m2} \quad (1.253)$$

În cazul unei soluții neideale mărimea totală își păstrează această formă simplă de aditivitate doar dacă se folosesc mărimile molare parțiale \bar{Y}_{mi} :

$$Y = n_1 \bar{Y}_{m1} + n_2 \bar{Y}_{m2} \quad (1.254)$$

Definiția acestor mărimi a fost abordată deja în capitolul «Termochimie» (lucrarea 4, pag. 43), iar aici adâncim semnificația acestor mărimi, în corelație cu metodele lor de determinare (vor fi expuse amănunțit cazul volumului și entalpiei). Abaterea soluțiilor neideale de la idealitate se exprimă sugestiv prin mărimile de exces. Pentru aceasta este necesară definiția noțiunii de mărime de amestecare Y^{am} , care se utilizează atât pentru soluțiile ideale, cât și pentru cele neideale; aceasta reprezintă diferența dintre mărimea

corespunzătoare soluției date și mărimea care ar corespunde componentelor puri corespunzători:

$$Y^{\text{am}} = Y - Y^{c.p} = (n_1 \bar{Y}_{m1} + n_2 \bar{Y}_{m2}) - (n_1 Y_{m1} + n_2 Y_{m2}) \quad (\text{I.255})$$

Mărimea de exces Y^E reprezintă diferența dintre mărimea de amestecare a soluției neideale date Y^{am} și cea care ar corespunde soluției ideale $Y_{\text{id}}^{\text{am}}$, adică:

$$Y^E = Y^{\text{am}} - Y_{\text{id}}^{\text{am}} \quad (\text{I.256})$$

Dacă se aplică ecuația (I.253) pentru energia Gibbs, după înlocuirea potențialelor chimice, pentru energia Gibbs de amestecare a unei soluții ideale se obține următoarea ecuație:

$$\Delta G_{\text{id}}^{\text{am}} = RT (n_1 \ln X_1 + n_2 \ln X_2) \quad (\text{I.257})$$

unde: n_1 și n_2 — numărul de moli ai celor doi componenți; X_1 și X_2 — fracțiile molare corespunzătoare. Pentru o soluție neideală, procedând la fel, rezultă:

$$\Delta G^{\text{am}} = RT [n_1 \ln (X_1 \gamma_1) + n_2 \ln (X_2 \gamma_2)] \quad (\text{I.258})$$

încât energia Gibbs de exces a unei soluții neideale se va exprima prin ecuația:

$$\Delta G^E = RT [n_1 \ln \gamma_1 + n_2 \ln \gamma_2] \quad (\text{I.259})$$

Deci pentru determinarea energiei Gibbs de exces este necesară cunoașterea valorilor coeficienților de activitate. Având în vedere relația dintre energia Gibbs și entropie, redată prin ecuația $S = -(\partial G / \partial T)_P$, se vor obține și ecuațiile pentru entropia de amestecare și de exces. Volumele de amestecare și de exces, conform relației $V = (\partial G / \partial P)_T$, vor fi:

$$V_{\text{id}}^{\text{am}} = 0 \quad (\text{I.260})$$

$$V^{\text{am}} = RT [n_1 (\partial \ln \gamma_1 / \partial P)_T + n_2 (\partial \ln \gamma_2 / \partial P)_T] \quad (\text{I.261})$$

iar pentru o soluție neideală:

$$V^E = V^{\text{am}} \quad (\text{I.162})$$

adică volumul de amestecare este nul în cazul soluției ideale, astfel încât pentru soluții neideale, volumul de exces reprezintă tocmai volumul de amestecare al soluției date. Entalpia de amestecare și de exces se poate calcula pe baza ecuației Gibbs-Helmholtz și va fi discutată la lucrarea de laborator (2).

În cazul soluțiilor diluate cu component dizolvat nevolatil presiunea de vapori a unei asemenea soluții P este mai mică decât a solventului pur corespunzător P_1^0 (vezi ecuația (I.142)) și, ca urmare, temperatura de fierbere a unei asemenea soluții este mai mare decât a solventului pur (ebuliometria), iar temperatura de congelare este mai mică decât a solventului pur (crioscopia), toate aceste proprietăți fiind denumite proprietăți coligative ale soluțiilor. O

altă proprietate coligativă a soluțiilor este presiunea osmotică și va fi expusă în acest capitol ca metodă de determinare a masei molare și a coeficienților viriali la soluții de polimeri. În acest capitol se vor prezenta noi aspecte experimentale ale metodelor ebullioscopice și crioscopice care au la bază utilizarea unor tehnici moderne de investigare și, ca urmare, mărirea domeniului de aplicabilitate a acestor metode.

1.3.2. Lucrări de laborator

1.3.2.1. Mărimi molare parțiale. Mărimi de amestecare și de exces la soluții lichide

Lucrarea 1

Relații între volumul și compoziția amestecurilor.
Determinarea volumelor molare parțiale
și a volumelor de amestecare și de exces

Prin măsurători de densitate ale unor soluții de alcool etilic în apă de diverse concentrații, prin metoda picnometrică, se vor calcula volumele molare parțiale ale alcoolului etilic și ale apei în aceste soluții, precum și volumele de amestecare și de exces.

Aspecte teoretice

Volumul unui amestec este funcție de presiune, temperatură și compoziția amestecului, iar la presiune și temperatură constante, volumul amestecului va depinde doar de compoziție. În cazul în care forțele intermoleculare din componenți sunt slabe, iar configurația lor nu se schimbă în procesul de amestecare, volumul unui amestec se compune aditiv din volumele componentilor puri V_1 și V_2 . Astfel volumul V_{id} al unui amestec format din n_1 moli din componentul 1, cu volumul molar V_{m1} , și n_2 moli din componentul 2 cu volumul molar în stare pură egal cu V_{m2} se poate calcula în acest caz cu ecuația:

$$V_{id} = V_1 + V_2 = n_1 V_{m1} + n_2 V_{m2} \quad (1.263)$$

Volumele molare ale componentilor puri V_{m1} și V_{m2} se calculează din masele molare M_1 și M_2 și densitățile componentilor puri ρ_1 și ρ_2 la temperatura și presiunea date:

$$V_{m1} = M_1/\rho_1 \text{ și } V_{m2} = M_2/\rho_2 \quad (\text{I.264})$$

Împărțind relația (I.263) la $n_1 + n_2$, rezultă:

$$\frac{V_{id}}{(n_1 + n_2)} = v_{id} = X_1 \cdot V_{m1} + X_2 \cdot V_{m2} \quad (\text{I.265})$$

unde: X_1 și X_2 — fracțiile molare; v_{id} — volumul unui mol de amestec ideal.

Regula de aditivitate a volumelor exprimată prin ecuațiile (I.263) și (I.265) este riguros valabilă doar pentru amestecuri lichide cu comportare ideală, iar asemenea amestecuri se pot obține, în principiu, din molecule nepolare cu structură chimică asemănătoare (de exemplu brombenzen și clorbenzen). Majoritatea amestecurilor se abat însă de la această regulă simplă de aditivitate, moleculele substanțelor componente prezentând însușiri chimice diferite. Variații mari de volum se produc când procesul de amestecare este însoțit de reacții chimice între componenți. Volumul amestecurilor cu comportare neideală poate fi redat exact prin înlocuirea volumelor molare ale componentilor puri cu volumele molare parțiale corespunzătoare, mărimi a căror semnificație o precizăm în cele ce urmează.

Considerând un amestec format din n_1 moli din componentul 1 și n_2 moli din componentul 2, potrivit regulilor de calcul diferențial, variația elementară a volumului amestecului dV este dată de următoarea expresie, la P și T constante:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{P, T, n_2} \cdot dn_1 + \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{P, T, n_1} \cdot dn_2 \quad (\text{I.266})$$

Termenii $(\partial V / \partial n_1)_{P, T, n_2}$ și $(\partial V / \partial n_2)_{P, T, n_1}$ reprezintă variația volumului total la adăugarea unui mol din componentul 1, respectiv 2, la un volum foarte mare de amestec, aflat la P și T constante, astfel încât concentrația amestecului să nu varieze sensibil și se numește volum molar parțial al componentului 1, respectiv 2, notat mai simplu cu \bar{V}_{m1} și, corespunzător, \bar{V}_{m2} , adică:

$$\bar{V}_{m1} = (\partial V / \partial n_1)_{P, T, n_2} \text{ și } \bar{V}_{m2} = (\partial V / \partial n_2)_{P, T, n_1} \quad (\text{I.267})$$

Relația (I.266) se poate rescrie acum sub forma:

$$dV = \bar{V}_{m1} \cdot dn_1 + \bar{V}_{m2} \cdot dn_2 \quad (\text{I.268})$$

Volumele molare parțiale \bar{V}_{m1} și \bar{V}_{m2} pot avea valori mai mari decât volumele corespunzătoare din stare pură V_{m1} și V_{m2} (abatere pozitivă de la idealitate) sau mai mici decât acestea (abatere negativă de la idealitate) în funcție de natura celor doi componenți. La temperatură și presiune constante valorile volumelor molare parțiale depind de compoziția amestecului. Integrând ecuația (I.268) de la zero la n_1 și, respectiv, n_2 , dar menținând constante temperatura, presiunea și compoziția amestecului, se obține:

$$V = n_1 \bar{V}_{m1} + n_2 \bar{V}_{m2} \quad (\text{I.269})$$

care prin împărțire la $n_1 + n_2$ conduce la:

$$V/(n_1 + n_2) = v = X_1 \bar{V}_{m1} + X_2 \bar{V}_{m2} \quad (I.270)$$

unde: v — volumul unui mol de amestec cu comportare neideală;
 V — volumul a $n_1 + n_2$ moli de amestec cu comportare neideală.

De remarcat că, în timp ce volumele molare V_{m1} și V_{m2} au numai valori pozitive, volumele molare parțiale \bar{V}_{m1} și \bar{V}_{m2} pot avea și valori negative; conform ecuației (I.267) de definiție, se observă că, dacă la amestecare are loc o creștere de volum, atunci volumele molare parțiale sunt pozitive, iar dacă amestecarea este însoțită de o scădere de volum, atunci volumele molare parțiale au valori negative. Dacă se definește volumul de amestecare al unei soluții prin ecuația (I.255), atunci pentru o soluție ideală:

$$V_{id}^{am} = V_{id} - (n_1 V_{m1} + n_2 V_{m2}) = 0 \quad (I.271)$$

în timp ce pentru o soluție neideală:

$$V^{am} = V - (n_1 V_{m1} + n_2 V_{m2}) = (n_1 \bar{V}_{m1} + n_2 \bar{V}_{m2}) - (n_1 V_{m1} + n_2 V_{m2}) \quad (I.272)$$

Volumul de exces al unei soluții (neideale) va fi, conform ecuației (I.256):

$$V^E = (V^{am} - V_{id}^{am}) = V^{am} = (n_1 \bar{V}_{m1} + n_2 \bar{V}_{m2}) - (n_1 V_{m1} + n_2 V_{m2}) \quad (I.273)$$

Deci la formarea unei soluții ideale nu are loc o variație de volum, iar o soluție neideală se caracterizează printr-un volum de exces V^E , care este egal tocmai cu variația de volum care însoțește amestecarea celor doi componenți V^{am} , deoarece $V_{id}^{am} = 0$. Dacă volumul de exces al soluției se raportează la un mol de soluție, se definește volumul de exces molar v^E :

$$v^E = V^E/(n_1 + n_2) = (X_1 \bar{V}_{m1} + X_2 \bar{V}_{m2}) - (X_1 V_{m1} + X_2 V_{m2}) \quad (I.274)$$

Restructurând ecuația (I.274), se obține:

$$v^E = n_1 (\bar{V}_{m1} - V_{m1}) + n_2 (\bar{V}_{m2} - V_{m2}) = n_1 V_{m1}^E + n_2 V_{m2}^E \quad (I.275)$$

unde

$$V_{m1}^E = (\bar{V}_{m1} - V_{m1}) \text{ și } V_{m2}^E = (\bar{V}_{m2} - V_{m2}) \quad (I.276)$$

sunt volumele de exces ale celor doi componenți. Desigur că pentru soluțiile ideale $V^E = 0$, $V_{mi}^E = 0$, $v^E = 0$, volumele de exces fiind mărimi specifice soluțiilor neideale.

Metode de determinare a volumelor molare parțiale

Dintre metodele de determinare a volumelor molare parțiale prezentăm metoda directă și metoda interceptelor.

1. Metoda directă (metoda tangentei). Această metodă are la bază relația de definiție a volumului molar parțial (ecuația (I.267)); astfel, dacă se determină experimental volumul total al soluției V la diferite valori n_2 (menținând n_1 constant) și se reprezintă grafic în funcție de n_2 , volumul molar parțial \bar{V}_{m2} al componentului 2 se poate obține, pentru concentrația dată, din panta tangentei la curbă în punctul considerat. În asemenea determinări se preferă însă exprimarea concentrației în molalități (m) astfel încât, având în vedere definiția molalității, rezultă:

$$n_2 = m \text{ și } n_1 = 1000/M_1 = \text{const} \quad (\text{I.277})$$

unde M_1 reprezintă masa molară a componentului 1, exprimată în g/mol. Deci, reprezentând grafic volumul total al soluției V , în funcție de molalitatea m , se obține o curbă, iar pentru o molalitate dată, redată prin punctul M din figura I.73, ducând tangenta la curbă, se obține volumul molar parțial \bar{V}_{m2} , la concentrația dată, ca panta acestei tangente:

$$\text{tg } \alpha = (\partial V / \partial m)_{P,T} = \bar{V}_m \quad (\text{I.278})$$

La altă concentrație, reprezentată prin punctul N , panta tangentei la curbă va fi diferită de cea corespunzătoare punctului M și deci valoarea volumului molar parțial \bar{V}_{m2} va avea altă valoare. Volumul molar parțial al componentului 1, într-o soluție de concentrație dată \bar{V}_{m1} se poate calcula cunoscând valoarea \bar{V}_{m2} și volumul total al soluției la concentrația dată.

2. Metoda interceptelor. Metoda interceptelor are avantajul de a conduce la obținerea simultană a volumelor molare parțiale ale celor doi componenți pentru orice compoziție dată. Această metodă are la bază măsurarea volumului unui mol de amestec v la diferite valori ale fracției molare X_2 , specifice sistemului dat. Dacă se duce

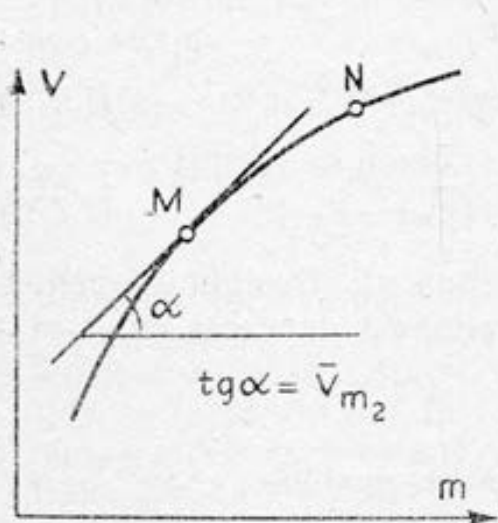


Fig. I.73. Metoda tangentei

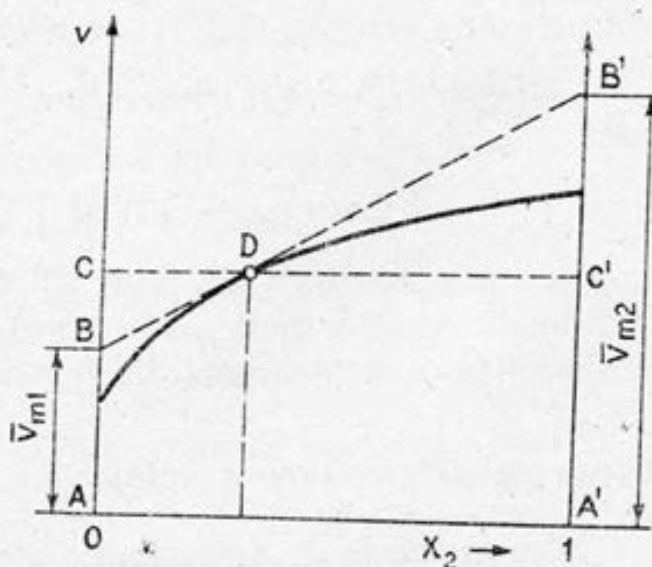


Fig. I.74. Metoda interceptelor

tangenta la curba obținută, într-un punct dat D, aceasta intersectează pe ordonata ce corespunde la $X_2=0$ (și deci $X_1=1$) un segment $\overline{AB} = \overline{V}_{m1}$, iar pe ordonata ce corespunde fracțiilor molare $X_2=1$ (și deci $X_1=0$) un segment $A'B'$ egal cu \overline{V}_{m2} . Aceasta se poate demonstra ușor, analizând figura 1.74.

Partea experimentală

Volumul total al soluțiilor V de diverse molalități m necesar pentru calculul volumului molar parțial \overline{V}_{m2} din ecuația (I.278) se poate obține din măsurători de densitate ale soluțiilor date.

$$V = \frac{\text{masa soluției}}{\text{densitatea soluției}} = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2}{\rho} = \frac{M_1 \left(\frac{1000}{M_1} \right) + m M_2}{\rho} = \frac{1000 + m M_2}{\rho} \quad (\text{I.279})$$

Pentru metoda interceptelor este necesară cunoașterea volumului unui mol de amestec v la diverse valori ale fracției molare X_2 și deci, utilizând ecuația (I.279), rezultă:

$$v = \frac{V}{n_1 + n_2} = \frac{1000 + m M_2}{\rho(n_1 + n_2)} = \frac{1000 + m M_2}{\rho [(1000/M_1) + m]} \quad (\text{I.280})$$

sau:

$$v = \frac{V}{n_1 + n_2} = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2}{\rho(n_1 + n_2)} = \frac{X_1 M_1 + X_2 M_2}{\rho} \quad (\text{I.281})$$

Relația dintre molalitatea m și fracția molară X_2 este:

$$X_2 = m / [(1000/M_1) + m] \quad (\text{I.282})$$

date fiind relațiile de definiție: $X_2 = n_2 / (n_1 + n_2)$, iar $m = 1000 \cdot g_2 / M_2 \times \times g_1 = n_2 \cdot 1000 / g_1$, unde g_1 și g_2 sunt masele celor doi componenți.

Experimental se vor prepara soluții de C_2H_5OH și apă de diverse concentrații pentru a acoperi toată gama de compoziție (cca 10 soluții) și se vor determina densitățile lor, utilizând metoda picnometrică. Conform acestei metode, ecuația de calcul a densității unei soluții apoase ρ^t la temperatura t va fi dată de ecuația:

$$\rho^t = \rho_{H_2O}^t \cdot (g_3 - g_1) / (g_2 - g_1) \quad (\text{I.283})$$

unde: $\rho_{H_2O}^t = \rho_1^t$ — densitatea apei la aceeași temperatură; g_1 — masa picnometrului gol; g_2 — masa picnometrului cu apă; g_3 — masa picnometrului cu soluția de concentrație dată. Deci determinarea densității unei soluții de o concentrație dată se va reduce la efectuarea a trei cântăriri, densitatea apei pure $\rho_{H_2O} = \rho_1$ fiind cunoscută la temperatura t de lucru. Astfel se va cântări picnometrul gol obținând masa g_1 , apoi acesta se va umple cu apă pură, când se va obține masa g_2 și după uscare se va umple cu soluția dată, când se va obține masa g_3 . Pentru o aceeași soluție determinările se repetă de 2—3 ori. Se procedează la fel pentru toate soluțiile.

Densitatea alcoolului etilic pur ρ_2 la temperatura de lucru se poate lua din tabele sau se poate determina prin metoda picnometrică, procedând experimental ca și pentru soluții. Volumul total V al soluțiilor ce conțin 1000 g apă și m moli de alcool etilic se calculează cu ecuația (I.279), cunoscând densitățile corespunzătoare soluțiilor de molalitate m . Se vor prezenta grafic valorile V astfel calculate, în funcție de m , când se obține o curbă. Ducând tangenta la curba experimentală, la diverse valori m , se obțin, din pantele tangentelor, valorile volumului molar parțial al alcoolului etilic \bar{V}_{m2} la aceste molalități.

Valorile volumului molar parțial al apei \bar{V}_{m1} la o molalitate m se pot obține pe baza relației (I.269), care se scrie astfel:

$$V = \left(\frac{1000}{M_1} \right) \bar{V}_{m1} + m \bar{V}_{m2}; \quad \bar{V}_{m1} = \frac{V - m\bar{V}_{m2}}{(1000/M_1)}$$

adică din volumul total al soluției V și volumul molar parțial al alcoolului etilic \bar{V}_{m2} , la molalitatea dată, cu $M_1 = M_{H_2O} = 18,016$ g/mol. Pentru calcularea volumului molar parțial prin metoda interceptelor se deduce volumul unui mol de amestec v de molalitate m cu ecuația (I.280) și se reprezintă grafic în funcție de valoarea X_2 obținută cu ecuația (I.282), când se obține o dependență ca în figura I.74. Ducând tangenta la curba obținută, la o anumită valoare X_2 , se obțin simultan valorile \bar{V}_{m1} și \bar{V}_{m2} la concentrația dată prin intersecția cu ordonatele $X_2 = 0$ și, respectiv, $X_2 = 1$ (vezi figura I.74). Se procedează la fel pentru alte concentrații. Se compară valorile \bar{V}_{m1} și \bar{V}_{m2} obținute prin cele două metode, pentru o soluție de aceeași concentrație.

Pentru a calcula volumele molare de exces ale celor doi componenți (ecuația I.276) și volumul molar de exces al soluției (ecuația I.274) este necesară cunoașterea valorilor volumelor molare ale apei și C_2H_5OH în stare pură (V_{m1} și V_{m2}) care se vor calcula cu ecuația (I.264), cunoscând densitățile celor doi componenți în stare pură. Rezultatele obținute se vor interpreta în corelație cu structura chimică a celor doi componenți. Datele se vor centraliza într-un tabel de forma următoare:

Nr. det.	m	X_2	ρ , g/ml	V , ml	v , ml/mol	V_{m1} , ml/mol	\bar{V}_{m2} , ml/mol	v^E , ml/mol	v_{m1}^E , ml/mol	v_{m2}^E , ml/mol
1										
·										
·										
·										

În calculele privitoare la determinarea tăriei sau la diluarea unei soluții de alcool etilic în apă, este necesar să se țină seama de faptul că la diluarea alcoolului cu apă se produce o micșorare de volum. Această micșorare este dependentă de concentrație (la o presiune și temperatură date); cea mai mare micșorare de volum se produce atunci când se amestecă 52 volume de alcool etilic cu 48 volume de apă și se obțin numai 96,3 volume amestec. De acest fenomen trebuie să se țină seama și în industria băuturilor alcoolice.

Lucrarea 2

Determinarea entalpiei de exces a unei soluții binare

Amestecarea a doi componenți, cu formarea unei soluții lichide, poate fi însoțită de o variație de entalpie sau nu, în funcție de natura chimică a componenților. Dacă între componenții soluției se manifestă forțe de interacțiune mai mari decât cele existente între moleculele de același fel, atunci amestecarea are loc cu scăderea entalpiei sistemului, iar dacă aceste forțe sunt mai mici decât cele dintre moleculele identice, atunci are loc o creștere a entalpiei sistemului. În caz că la amestecare nu are loc o variație a tăriei forțelor de interacțiune, nu apare o variație de entalpie a sistemului.

Natura și tăria acestor interacții determină deci valoarea și semnul entalpiei de amestecare, astfel încât din măsurători ale căldurilor de amestecare se pot obține informații structural-termodinamice asupra sistemului dat.

Entalpiile de amestecare și de exces corespunzătoare unor soluții ideale și neideale se pot obține pe baza ecuației $G-H$, care leagă entalpia de energia Gibbs:

$$\left[\frac{\partial (\Delta G^{\text{am}}/T)}{\partial T} \right]_P = - \frac{\Delta H^{\text{am}}}{T^2} \quad (\text{I.284})$$

astfel încât, pe baza ecuațiilor (I.257), (I.258) și (I.259), rezultă:

$$\Delta H_{\text{id}}^{\text{am}} = 0 \quad (\text{I.285})$$

$$\Delta H^{\text{am}} = -RT^2 \left[n_1 \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial T} \right)_P + n_2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial T} \right)_P \right] \quad (\text{I.286})$$

iar

$$\Delta H^E = \Delta H^{\text{am}} - \Delta H_{\text{id}}^{\text{am}} = \Delta H^{\text{am}} \quad (\text{I.287})$$

Deci la formarea unei soluții ideale nu are loc o variație de entalpie, iar entalpia de exces pentru o soluție neideală dată este egală cu entalpia sa de amestecare. Problema determinării entalpiei de exces se reduce deci la determinarea entalpiei de amestecare a soluției date, ceea ce se poate realiza direct pe cale calorimetrică, procedându-se experimental ca la lucrarea de laborator 3 (pag. 41). Dacă se dispune de date privitoare la calculul coeficienților de activitate ai componentilor la diferite temperaturi, atunci pentru calculul valorii entalpiei de exces se utilizează, desigur, ecuația (I.286).

1.3.2.2. Proprietăți coligative ale soluțiilor.

Posibilități de utilizare pentru determinări de mase molare la substanțe macromoleculare

Proprietățile coligative ale soluțiilor sunt caracterizate prin aceea că mărimea proprietății măsurate depinde de fracția molară a substanței dizolvate X_2 , deci de concentrația substanței dizolvate (numărul particulelor solvite), și nu de natura lor. Deci, pentru o soluție de aceeași fracție molară X_2 vor corespunde o aceeași scădere a presiunii de vapori, $(P_1^0 - P)/P_1^0$, o aceeași creștere a temperaturii de fierbere θ_e și o aceeași scădere a temperaturii de congelare θ_c , adică:

$$(P_1^0 - P)/P_1^0 = \theta_e/k'_e = \theta_c/k'_c = X_2 \quad (\text{I.287})$$

Deoarece $X_2 = n_2/(n_1 + n_2) = (g_2/M_2)/(g_1/M_1) + (g_2/M_2)$, iar pentru soluții diluate $X_2 \cong (g_2/M_2)/(g_1/M_1)$, cele trei proprietăți pot fi utilizate pentru determinarea masei molare a substanței dizolvate M_2 :

$$M_2 = \frac{g_2 \cdot M_1 \cdot P_1^0}{g_1 (P_1^0 - P)} = \frac{k'_e \cdot g_2 \cdot M_1}{g_1 \cdot \theta_e} = \frac{k'_c \cdot g_2 \cdot M_1}{g_1 \cdot \theta_c} \quad (\text{I.288})$$

Aceasta se poate realiza efectuând determinări experimentale la soluții ce conțin o masă g_2 de substanță dizolvată într-o masă g_1 de solvent, valorile P_1^0 , k'_e și k'_c fiind cunoscute pentru solventul dat.

Din ecuația (I.288) se observă că, pe măsura creșterii masei molare a substanței dizolvate M_2 , valoarea proprietății măsurate ($P_1^0 - P$), θ_e sau θ_c se reduce, deci efectele condiționate de proprietățile coligative scad, astfel încât apare o limită a posibilității de determinare a masei molare prin tonometrie, crioscopie și ebulliometrie. Metoda ebulioscopică și metoda crioscopică se pot aplica, practic, până la mase molare în jur de 10^3 , posibilitatea lor prelungindu-se până la mase de cca $3 \cdot 10^4$ în cazul utilizării unor instrumente adecvate de măsurare a variațiilor de temperatură.

O a patra proprietate coligativă a soluțiilor este presiunea osmotică Π , care se poate scrie, de asemenea, în funcție de X_2 și deci va permite determinarea valorii M_2 (vezi lucrarea de laborator 5, pag.

185). Metoda presiunii osmotice presupune existența unei membrane semipermeabile, care să permită doar trecerea solventului pur, și nu a substanței dizolvate, ceea ce se poate realiza mai ușor în cazul unei substanțe macromoleculare și, ca urmare, această metodă s-a dezvoltat în legătură cu determinarea maselor molare ale substanțelor macromoleculare.

Toate cele patru proprietăți coligative expuse mai sus conduc la o valoare medie numerică a masei molare a unei substanțe macromoleculare \overline{M}_n , având în vedere că proprietatea măsurată depinde de numărul particulelor solvite. Alte metode utilizate pentru determinarea de mase molare la polimeri conduc la alte tipuri de medii ale maselor molare. Într-adevăr, o substanță macromoleculară naturală sau sintetică este un amestec de molecule cu diverse mase moleculare, adică prezintă o polidispersie a maselor moleculare astfel încât pentru asemenea amestecuri polidisperse din punctul de vedere al maselor moleculare, masa moleculară obținută cu o metodă sau alta va fi întotdeauna o valoare medie. Această valoare medie poate avea mărimi diferite pentru unul și același produs, în dependență de principiul care stă la baza metodei sale de determinare. Astfel în timp ce din proprietățile coligative se obține o masă moleculară medie numerică \overline{M}_n , prin metoda difuziei luminii se obține o masă molară medie ponderală (gravimetrică) \overline{M}_w , deoarece în acest caz, proprietatea măsurată (mărimea intensității luminii difuzate) depinde de aportul masic al diferitelor fracțiuni prezente.

Cele mai răspândite tipuri de mărimi medii sunt: masa molară medie numerică \overline{M}_n , media gravimetrică \overline{M}_w , media z , \overline{M}_z și media viscozimetrică \overline{M}_η . Pentru exprimarea acestor medii, se definesc fracția numerică v_i , respectiv fracția gravimetrică ω_i , ale speciilor moleculare cu masa moleculară M_i , și anume:

$$v_i = N_i / \sum N_i \text{ și } \omega_i = g_i / \sum g_i = N_i M_i / \sum N_i M_i \quad (1.289)$$

unde: N_i — numărul de molecule; g_i — masa speciei i de molecule. Masa moleculară medie numerică \overline{M}_n va fi calculată în funcție de aportul numeric al fiecărei fracțiuni la valoarea medie, și deci:

$$\overline{M}_n^* = \sum v_i M_i = \sum N_i M_i / \sum N_i \quad (1.290)$$

în timp ce masa moleculară medie gravimetrică \overline{M}_w se va obține din aportul masic al fiecărei fracțiuni la masa totală a probei:

$$\overline{M}_w = \sum \omega_i M_i = \sum g_i M_i / \sum g_i = \sum N_i M_i^2 / \sum N_i M_i \quad (1.291)$$

Utilizând o metodă bazată pe ultracentrifugarea soluției de polimer, se obține o masă moleculară medie de cântărire \overline{M}_z :

$$\overline{M}_z = \sum W_i M_i^2 / \sum W_i M_i = \sum N_i M_i^3 / \sum N_i M_i^2 \quad (1.291')$$

Prin măsurători viscozimetrice se obține o masă molară medie viscozimetrică \overline{M}_η . Pentru un polimer monodispers $\overline{M}_n = \overline{M}_w = \overline{M}_z = \overline{M}_\eta$, în timp ce pentru un polimer eterogen din punctul de vedere al

maselor moleculare $\overline{M}_z > \overline{M}_w > \overline{M}_\eta > \overline{M}_n$. În tabelul I.10 se dau limitele de determinare ale maselor moleculare ale diferitelor metode utilizate.

Tabelul I.10. Domeniul de mase moleculare corespunzător diferitelor metode de determinare

Nr. crt.	Metoda de determinare a masei moleculare	Media	Domeniul de mase moleculare
1	Determinarea chimică a grupelor finale	\overline{M}_n	până la cca $3 \cdot 10^4$
2	Ebulioscopie, crioscopie, distilare izotermă	\overline{M}_n	până la cca $3 \cdot 10^4$
3	Osmometrie	\overline{M}_n	$10^3 - 10^6$
4	Difuzia luminii	\overline{M}_w	$10^4 - 10^7$
5	Difuzia și sedimentarea în ultracentrifugă	$\overline{M}_w ; \overline{M}_z$	$10^4 - 10^7$
6	Viscozimetria	\overline{M}_η	nelimitat

Lucrarea 3

Osmometria cu presiune de vaporii.

Metoda «termoelectrică» de măsurare a maselor molare la substanțe micro- și macromoleculare

Aspecte teoretice

În principiu, metoda osmometriei cu presiune de vaporii, denumită și metoda «termoelectrică» sau «vaporimetrică», poate fi comparată cu ebulliometria, diferența constând în faptul că determinările nu se fac la punctul de fierbere, ci la o temperatură aflată sub temperatura de fierbere a solventului utilizat. Această metodă este bazată pe măsurarea diferenței de temperatură dintre o picătură de dizolvant pur și alta de soluție, care se află într-un vas mic ce conține solvent și în care se realizează o atmosferă saturată de vaporii de solvent (fig. I.75). Cele două picături sunt suspendate, datorită tensiunii superficiale, de două mici baghete, în interiorul cărora se află un termistor minuscule. Vaporii dizolvantului se condensează pe picătura de soluție, cu tensiunea de vaporii mai coborâtă și eliberează căldura de condensare, ridicând temperatura picăturii, până când tensiunea de vaporii o egalează pe cea a dizolvantului pur, aflat la temperatura inițială mai coborâtă. Diferența de temperatură măsurată între cele două picături, cu ajutorul termistoarelor, are semnificația unei denivelări ebulioscopice, dar nu la temperatura de fierbere a solventului, ci la o temperatură mai mică decât aceasta. Metodă dată necesită cantități

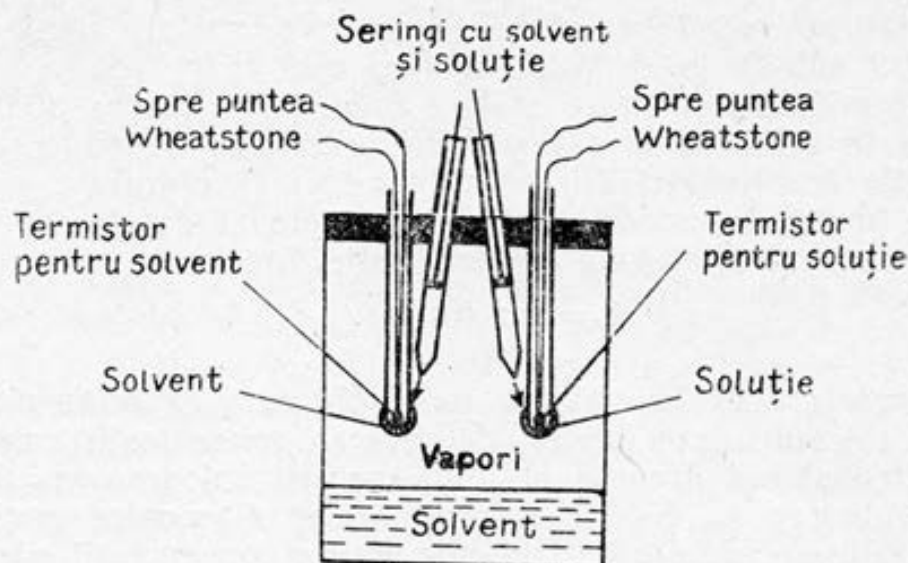


Fig. 1.75. Schema de principiu a osmometrului în fază de vapori

mici de substanță și este de real folos în cazul când substanța studiată s-ar descompune la punctul de fierbere al solventului.

Deoarece variația de temperatură, măsurabilă prin acest sistem diferențial, se determină cu precizie mult mai mare decât în cazul utilizării termometrului Beckmann, metoda poate fi utilizată până la mase molare în jur de 30 000. Interpretarea rezultatelor se face plecând de la principiul ebulioscopiei:

$$\theta_e = k_e \cdot m \quad (I.182)$$

unde: k_e — constanta ebulioscopică molară a solventului, m — molalitatea soluției: $m = (g_2/M_2) \cdot 1000/g_1$. Valoarea constantei ebulioscopice se poate afla utilizând o substanță etalon (cu M_2 cunoscut), determinând creșterile ebulioscopice θ_e la soluții de molalități cunoscute. Cum ecuația (I.182) exprimă o lege limită, valabilă pentru soluții diluate, este recomandat să se procedeze la reprezentarea grafică a valorilor θ_e în funcție de molalitățile soluțiilor utilizate pentru substanța etalon, construind astfel curba de etalonare $\theta_e - m$. Pentru o soluție a unei substanțe cu masă molară necunoscută, corespunzător unei aceleiași denivelări θ_e , va corespunde aceleiași valori ale molalității m și aceasta se va obține, prin interpolare, din curba etalon. Dacă concentrația soluțiilor substanțelor necunoscute este exprimată în grame substanță dizolvată în 1000 g solvent: $c_g = g_2 \cdot 1000/g_1$, atunci relația dintre cele două moduri de exprimare a concentrației este $m = c_g/M_2$ și deci masa molară a substanței necunoscute M_2 va fi calculată ca:

$$M_2 = c_g/m \quad (I.292)$$

unde: c_g — concentrația substanței necunoscute; m — molalitatea citită din curba de etalonare pentru valoarea θ_e , care a fost măsurată experimental pentru soluția dată. Această metodă de calcul al

masei molare se aplică la substanțe cu mase molare până la cca 1000. Pentru substanțe cu mase molare mai mari (oligomeri sau fracțiuni de polimeri cu mase molare mici, până la cca 30.000) se va proceda în maniera următoare. În acest caz dependența $\theta_e - m$ (redată de ecuația (I.182)) poate conduce la obținerea unei valori corecte pentru k_e , numai dacă se extrapolează datele experimentale pentru concentrația egală cu zero, astfel încât:

$$k_e = \lim_{m \rightarrow 0} (\theta_e/m) \quad (I.293)$$

Deci se reprezintă grafic valorile θ_e/m , obținute experimental pentru soluții ale substanței etalon de diverse concentrații cunoscute m și se extrapolează dreapta obținută pentru valoarea $m=0$, când se obține valoarea k_e . Se fac determinări ebullioscopice pentru soluții ale substanței de studiat, la mai multe concentrații cunoscute c_g . Cum $m=c_g/M_2$, rezultă că, în acest caz:

$$\theta_e = k_e (c_g/M_2) = k_g \cdot c_g \quad (I.294)$$

unde

$$k_g = (k_e/M_2) \quad (I.295)$$

valoarea riguroasă a constantei k_g se poate obține extrapolând datele experimentale (θ_e/c_g) în funcție de c_g la concentrație egală cu zero, adică:

$$k_g = \lim_{c_g \rightarrow 0} (\theta_e/c_g) \quad (I.296)$$

Din relațiile discutate rezultă că masa molară a substanței studiate se va calcula astfel:

$$M_2 = \frac{k_e}{k_g} = \frac{\lim_{m \rightarrow 0} (\theta_e/m)}{\lim_{c_g \rightarrow 0} (\theta_e/c_g)} \quad (I.297)$$

Diferența de temperatură θ_e este proporțională cu diferența de rezistență electrică ΔR dintre cele două termistoare, care se citește practic ca o diviziune φ la instrumentul de măsurare a temperaturii. Deoarece o parte din căldură se pierde prin efect electric, iar coeficienții termici ai rezistenței termistorului, la temperatura de lucru, nu sunt cunoscuți cu precizie, toate constantele și factorii de proporționalitate se combină într-o constantă de calibrare $k_{\text{calibrare}}$, astfel încât se poate scrie dependența $\varphi = (k_{\text{calibrare}} \cdot m)$ și discuția se face similar, numai că în acest caz apare φ în loc de θ_e .

Aparatura și modul de lucru

Osmometrul cu presiune de vapori cuprinde, în principiu, două părți: a) celula de măsură izolată care se poate termostata și b) blocul electronic de conversie și înregistrare a diferenței de temperatură. O variantă a acestui tip de aparat este osmometrul cu pre-

siune de vapori tip KNAUER (Germania); în cele ce urmează prezentăm principiul de lucru al acestui aparat, principiu valabil pentru orice aparat de construcție similară. Celula de măsurare (prezentată schematic în figura I.75) conține o cantitate mică de solvent, care se menține, printr-un sistem de termostatare electrică, la o temperatură riguros constantă. Pentru intrarea aparatului în regim de lucru este necesar un minimum de timp de cca o oră. La temperatura de lucru, aleasă cam cu cca 15°C mai mică decât temperatura de fierbere a solventului pur, se stabilește o presiune de vapori P_1^0 a solventului. Cele două termistoare introduse în celulă acționează ca senzori de temperatură. Cu ajutorul a două seringi, în care se află solvent termostatat la temperatura de lucru, se pune câte o picătură de solvent, la aceeași temperatură, pe fiecare dintre cele două termistoare. Cele două picături iau temperatura celulei și sunt în echilibru cu mediul înconjurător, diferența dintre cele două picături fiind egală cu zero.

Se înlocuiește apoi una dintre picături cu o picătură de soluție de o concentrație dată (substanța etalon sau substanța de studiat) care, conform legii lui Raoult, va avea o presiune de vapori mai scăzută. O cantitate de solvent din faza de vapori va condensa și prin căldura de condensare eliberată, picătura de soluție se va încălzi până ce presiunea sa de vapori va corespunde presiunii de vapori a vaporilor din celulă. Ca urmare, apare o diferență de temperatură θ_e între cele două termistoare. Această diferență de temperatură se înregistrează cu ajutorul unui instrument electronic de măsurare a temperaturii, atașat celulei de măsură. (figura I.76, b),

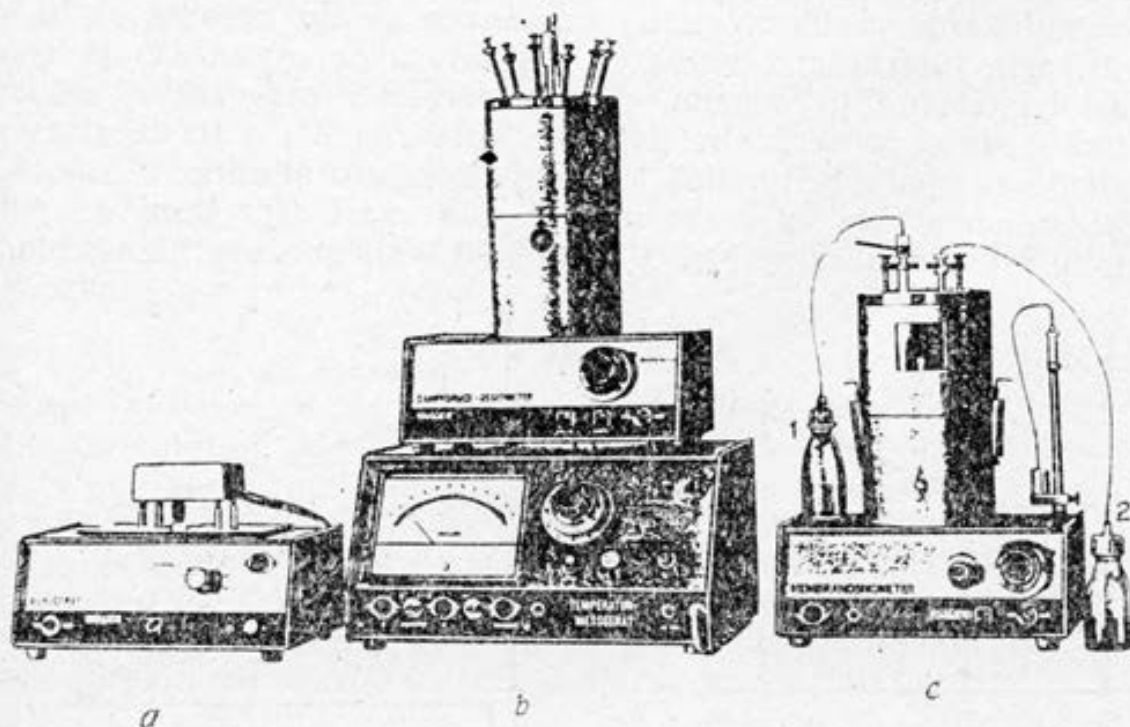


Fig. I.76. Sistem complet de determinare a masei molare tip KNAUER: a — unitate de răcire termoelectrică; b — osmometrul cu presiune de vapori atașat la instrumentul universal de măsurare a temperaturii; c — osmometru cu membrană

citind pe scală un număr corespunzător de diviziuni φ . Citirile se fac după o perioadă constantă de timp (cca 6 min).

Experiența constă în două serii de determinări, una pentru soluțiile substanței etalon și alta pentru cele ale substanței de studiat. Pentru aceasta se prepară minimum patru soluții în benzen ale unei substanțe etalon (de exemplu benzil, cu $M=210,23$ g/mol), de molalități riguros cunoscute, cuprinse între 0,005 și 0,02, care se introduc în cele 4 seringi în capul celei de măsură, alături de cele două seringi cu benzen pur. După ce s-a fixat punctul zero al instrumentului, operație pentru care pe cele două termistoare se pune solvent pur, pe unul dintre termistoare se pune o picătură din soluția cea mai diluată a substanței etalon și se măsoară denivelarea φ , în maniera descrisă mai sus, determinările repetându-se de două-trei ori. Se procedează la fel pentru celelalte soluții etalon, alese în ordinea creșterii concentrației lor. Cu datele obținute se trasează o curbă de etalonare în coordonate $\varphi-m$ (diviziuni—molalitate). După obținerea datelor pentru curba de etalonare se fac, în aceeași manieră de lucru, determinări pentru soluțiile substanței de analizat (tristearină sau fracțiuni de polistiren cu masă moleculară mică, până la cca 30 000), preparând soluții de concentrații cunoscute, cuprinse între 0,2 și 2 g la 100 ml benzen.

Interpretarea rezultatelor și calculul masei molare

Pentru calculul masei molare a tristearinei (deci în general a unei substanțe cu $M < 1000$) se utilizează metoda simplificată ce conduce la ecuația (I.292). Se va trasa graficul $\varphi - m$ (figura I.77) pentru substanța etalon (benzil) în benzen și din această curbă se va citi, prin interpolare, valoarea molalității corespunzătoare soluției de tristearină în benzen, pentru care s-a măsurat o valoare anumită φ , la o concentrație dată c_g . Valoarea M_2 a tristearinei se va calcula ca medie aritmetică a mai multor determinări.

Pentru substanțe cu mase molare mai mari (fracțiuni de polistiren cu mase molare mai mici de cca 30 000) se va utiliza metoda

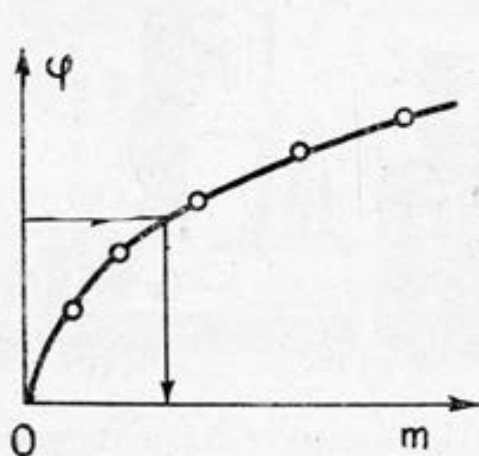


Fig. 1.77. Curba de etalonare pentru determinarea masei molare

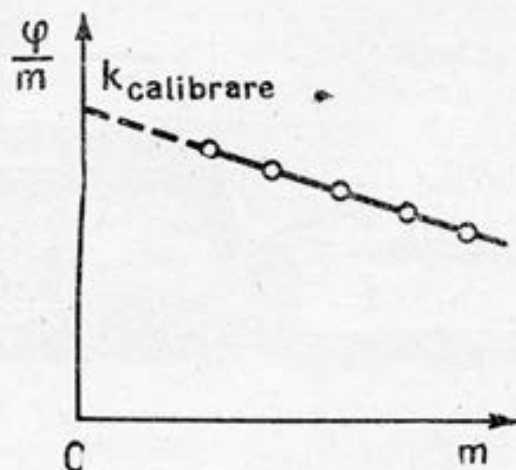


Fig. 1.78. Determinarea constantei de calibrare $k_{\text{calibrare}}$

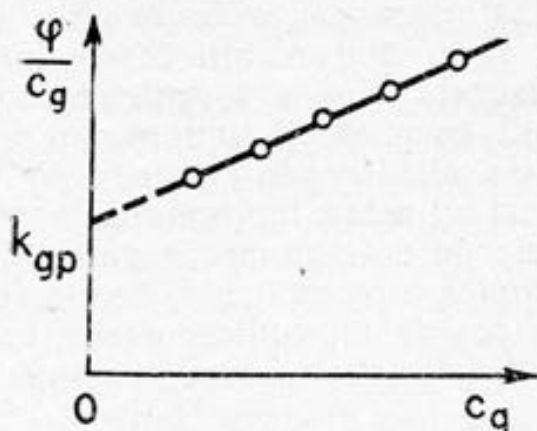


Fig. 1.79. Determinarea constantei k_{gp}

de calcul ce conduce la ecuația (I.297). Pentru aceasta se reprezintă grafic φ/m în funcție de m (figura I.78) pentru substanța etalon și se extrapolează dreapta obținută pentru $m=0$, când se obține $k_{calibrare}$. Pentru polistiren se reprezintă valorile φ/c_g în funcție de c_g și se extrapolează valorile obținute pentru $c_g=0$, obținând în acest fel constanta corespunzătoare k_{gp} (vezi figura I.79). Valoarea masei molare a polimerului M_2 este o masă molară medie numerică și se calculează cu ecuația (I.297):

$$\overline{M}_n = k_{calibrare}/k_{gp} = \lim_{m \rightarrow 0} (\varphi/m) / \lim_{c_g \rightarrow 0} (\varphi/c_g) \quad (I.298)$$

Lucrarea 4

Crioscopia la substanțe micro- și macromoleculare

Aspecte teoretice

Metoda crioscopică de determinare a masei molare a substanței dizolvate are la bază ecuația (I.204):

$$\theta_c = k_c \cdot m = k_c \cdot 1000 \cdot g_2 / M_2 \cdot g_1$$

unde: k_c — constanta crioscopică a solventului utilizat; m — molaritatea soluției; M_2 — masa molară a substanței dizolvate. Alegerea solventului trebuie să se facă în așa fel încât să asigure o dizolvare la nivel molecular a substanței date, chiar la temperaturi scăzute, mai coborâte decât temperatura de congelare a solventului pur, fără pericolul de a se realiza asocieri moleculare sau separarea substanței dizolvate. Pentru mărirea preciziei determinărilor se utilizează un solvent cu constantă crioscopică mare, dar care să nu aibă o căldură latentă de topire ΔH_{top} prea mică; o valoare mică a ΔH_{top} ar face dificilă obținerea valorii corecte a punctului de congelare, deoarece, în acest caz, căldura degajată la congelare ar fi prea mică și nu ar compensa fenomenul de subrăcire care are loc. Se impun folosirea unor solvenți de puritate mare (crioscopici) și o

purificare avansată a probei de analizat, deoarece prezența unor impurități cu mase molare mici, chiar și în concentrații foarte mici, denaturează rezultatele, mărimea măsurată fiind o proprietate coligativă. Domeniul de masă moleculară ce poate fi determinat prin crioscopie poate fi deplasat spre mase molare până la cca 30 000 (deci oligomeri și fracțiuni de polimeri cu masă moleculară joasă), dacă se utilizează un sistem electronic de determinare a variațiilor de temperatură θ_c . Tratarea termodinamică a fenomenului de crioscopie la polimeri este asemănătoare cu cea de la ebulioscopie și conduce la aceleași relații de calcul al maselor moleculare (vezi ecuațiile (I.292) și (I.297)).

Aparatura, modul de lucru și calcule

Dacă pentru o substanță cu mase molare mici ($\cong 10^2$) se poate utiliza crioscopul Beckmann prevăzut cu un termometru Beckmann pentru măsurarea valorii θ_c (vezi lucrarea 6, p. 137), pentru substanțe cu mase moleculare de ordinul 10^3 și 10^4 , variația de temperatură este prea mică și reclamă utilizarea unor senzori de precizie pentru măsurarea variațiilor de temperatură. Un aparat, prevăzut cu un asemenea sistem este crioscopul KNAUER (Germania), prevăzut cu o celulă specială, termostatăată la temperaturi scăzute prin efect Peltier (figura I.76, a), și un sistem electronic de înregistrare a scăderii temperaturii de congelare a soluției față de solventul pur θ_c . În fiola de măsură se pune solvent (de exemplu benzen) și se realizează răcirea până la temperatura sa de congelare, când, cu ajutorul potențiometrului (figura I.76, b), se fixează instrumentul de măsurare a temperaturii la diviziunea zero. De menționat că, datorită fenomenului de subrăcire poate avea loc la început scăderea temperaturii sub cea de congelare a solventului pur și numai după aceea temperatura revine la o valoare constantă — temperatura de congelare a solventului pur.

Se prepară soluții ale substanței etalon (de exemplu benzil în benzen) de molalități cunoscute m , se introduc în fiola de măsură și, după atingerea temperaturii de congelare, se măsoară valoarea denivelării crioscopice care se înregistrează ca o valoare φ pe scala instrumentului de măsură. Denivelarea φ va crește cu cât soluția este mai concentrată. Cu aceste date experimentale se trasează graficul φ/m în funcție de m (vezi metoda ebuliometrică expusă în lucrarea anterioară). Se prepară soluții de concentrații cunoscute c_g (grame substanță dizolvată în 1000 g solvent) ale substanței cu masă moleculară necunoscută (de exemplu fracțiuni de polistiren cu masă molară de până la cca 30 000) și se procedează la măsurarea diviziunilor φ corespunzătoare la crioscopul KNAUER. Masa molară a substanței cercetate M_2 este o masă molară medie numerică \overline{M}_n și se calculează cu ecuația (I.297), adaptată pentru crioscopie:

$$\overline{M}_n = k_{\text{calibrare}}/k_{gp} = \lim_{m \rightarrow 0} (\varphi/m) / \lim_{c_g \rightarrow 0} (\varphi/c_g) \quad (I.299)$$

1.3.2.3. Determinarea unor parametri structural-termodinamici din măsurători în soluții macromoleculare

Proprietățile unei substanțe macromoleculare sunt determinate de compoziția chimică și structura sa moleculară. Pentru o compoziție chimică dată caracteristica fundamentală care determină proprietățile polimerului va fi structura sa moleculară. Aceasta se referă la două aspecte majore: a) forma și dimensiunea moleculară care includ masa moleculară, distribuția maselor moleculare (DMM) și ramificarea și b) flexibilitatea moleculară. Flexibilitatea mare a catenelor macromoleculare determină polidispersia formei macromoleculei, adică prezența mai multor conformații pentru aceeași macromoleculă. Aceasta se caracterizează în literatura de specialitate prin următoarele dimensiuni medii: a) distanța medie dintre capetele catenei macromoleculare h_m definită sub forma: $h_m = (\bar{h}^2)^{1/2}$, unde \bar{h}^2 este distanța pătratică medie între capetele catenei macromoleculare și b) raza de girație R_G definită astfel:

$$R_G = (\bar{R}^2)^{1/2} = (\sum r_i^2/n)^{1/2} \quad (1.300)$$

unde: R — raza de girație pentru o singură conformație; r_i — distanța de la centrul de masă la fiecare element de masă; n — numărul elementelor de masă ale catenei (egal, practic, cu numărul de legături ale catenei macromoleculare). Cele două caracteristici ale structurii moleculare influențează în mod direct forțele de coeziune dintre macromolecule și dintre macromolecule și moleculele de solvent (caracterizate prin coeficienții viriali $A_2, A_3 \dots$), densitatea de împachetare (cristalinitatea potențială) și mobilitatea moleculară (tranzițiile de fază) și indirect controlează morfologia polimerului și fenomenele de relaxare.

Dintre metodele de studiu al macromoleculelor în soluție care permit determinarea parametrilor structural-termodinamici fundamentali ai polimerilor (masă moleculară medie, coeficienți viriali, rază de girație) cele mai utilizate sunt presiunea osmotică, difuzia luminii și viscozimetria, pe care le prezentăm în lucrările practice expuse mai jos.

Lucrarea 5

Determinarea masei molare medii numerice și a coeficienților viriali din măsurători de presiune osmotică

Presiunea osmotică se referă la echilibrul soluție lichidă—solvent lichid pur în prezența unei membrane semipermeabile și este o proprietate coligativă. Dacă o soluție lichidă a substanței 2 se separă de solventul pur corespunzător 1 printr-o membrană care este permeabilă numai pentru moleculele de solvent, ambele faze aflându-se la aceleași presiune și temperatură, moleculele de solvent vor trece prin membrană din faza cu solvent pur în faza cu soluție

până la atingerea unui echilibru numit echilibru osmotic. Acest proces poate fi contrabalansat aplicând o presiune deasupra soluției, care să fie mai mare cu valoarea Π (presiunea osmotică) decât presiunea deasupra solventului.

Tratarea termodinamică a fenomenului osmotic are la bază faptul că la atingerea echilibrului între cele două faze potențialul chimic al solventului din soluție μ_1 trebuie să devină egal cu cel al solventului din faza cu solvent pur μ_1^0 , adică: $\mu_1 = \mu_1^0$. Exprimând cele două potențiale chimice pentru o soluție cu comportare ideală, în funcție de T , P și compoziție, rezultă următoarea expresie pentru presiunea osmotică Π :

$$\Pi = -RT \ln X_1 / \bar{V}_{m1} \quad (I.301)$$

unde: \bar{V}_{m1} — volumul molar parțial al solventului; X_1 — fracția molară a solventului în soluția dată. Dacă soluția este diluată, volumul molar parțial al solventului poate fi înlocuit cu volumul său molar în stare pură V_{m1} . Astfel ecuația (I.301) se poate rescrie, după înlocuirea fracției molare a solventului cu cea a substanței dizolvate, sub forma:

$$\Pi = -RT \ln (1 - X_2) / V_{m1} \quad (I.302)$$

Dar pentru soluții diluate (X_2 mic) logaritmul se poate dezvolta în serie, din care, reținând doar primul termen și anume $-X_2$, ecuația de mai sus devine:

$$\Pi = (RT / V_{m1}) \cdot X_2 \quad (I.303)$$

Această ecuație exprimă faptul că presiunea osmotică este o proprietate coligativă a soluției, valoarea sa depinzând de fracția molară a substanței dizolvate, X_2 și nu de natura substanței dizolvate. Deoarece legătura dintre fracția molară a solvitului X_2 și concentrația soluției, exprimată în moli pe unitatea de volum C_2 , se poate scrie sub forma:

$$C_2 = n_2 / V = n_2 / (n_1 V_{m1} + n_2 V_{m2}) = X_2 / (X_1 V_{m1} + X_2 V_{m2})$$

rezultă că pentru soluții diluate ($X_2 \ll X_1$) această ecuație se poate scrie simplu: $C_2 = X_2 / V_m$, ceea ce permite reformularea ecuației (I.303) și anume:

$$\Pi = RT \cdot C_2 \quad (I.304)$$

Relația (I.304) este valabilă deci pentru soluții diluate cu comportare ideală și se poate scrie astfel încât să evidențieze masa moleculară a substanței dizolvate M_2 :

$$\Pi = RT (n_2 / V) = RT (g_2 / M_2) / V \quad (I.305)$$

Rezultă că:

$$M_2 = RT g_2 / \Pi \cdot V \quad (I.306)$$

adică masa moleculară a unei substanțe 2 se poate obține măsurând presiunea osmotică la temperatura T a unei soluții a acestei substanțe ce conține o masă g_2 de substanță dizolvată în volumul V de soluție. Rescriind ecuația (I.305) sub forma:

$$\Pi/(g_2/V) = RT/M_2 \text{ sau } \Pi/c = RT/M_2 \quad (I.307)$$

unde c reprezintă concentrația în unități de masă pe unitatea de volum, rezultă că raportul Π/c va avea o valoare constantă pentru o anumită substanță, la o temperatură dată T .

Pentru soluții macromoleculare se constată că ecuația (I.307) nu este aplicabilă nici la concentrații mici ale substanței dizolvate. Aceasta se explică prin prezența unor interacțiuni între molecule, chiar în soluții diluate. În acest caz raportul Π/c depinde de concentrația soluției c , această dependență putând fi exprimată prin seria virială:

$$\frac{\Pi}{c} = RT \left[\frac{1}{M_2} + A_2 c + A_3 c^2 + \dots \right] \quad (I.308)$$

unde: A_2, A_3, \dots sunt coeficienți viriali (al doilea, al treilea etc.) care reflectă prezența interacțiunilor în soluția macromoleculară, exprimând mărimea abaterii comportării soluției de la idealitate. De menționat că în literatura de specialitate se utilizează și forma:

$$\frac{\Pi}{c} = \frac{RT}{M_2} + B_2 c + B_3 c^2 + \dots \quad (I.309)$$

sau

$$\frac{\Pi}{c} = \frac{RT}{M_2} [1 + \Gamma_2 c + \Gamma_3 c^2 + \dots] \quad (I.310)$$

$B_2, B_3 \dots$ sau $\Gamma_2, \Gamma_3, \dots$ fiind, de asemenea, denumiți coeficienți viriali. Se observă ușor că între cele trei tipuri de coeficienți viriali există relația:

$$B_2 = RT \cdot A_2 = RT \cdot \Gamma_2 / M_2 \quad (I.311)$$

Dacă abaterea de la idealitate nu este prea mare, atunci se rețin doar primii doi termeni ai seriei viriale, astfel încât ecuația (I.309) devine:

$$\Pi/c = (RT/M_2) + B_2 c \quad (I.312)$$

ceea ce reprezintă o dependență liniară în coordonatele $(\Pi/c) - c$ (fig. I.80). Din ordonata la origine a acestei drepte se obține masa molară medie numerică, iar din panta dreptei al doilea coeficient virial B_2 . Deci raportul RT/\overline{M}_n reprezintă limita raportului Π/c pentru $c=0$, valoare denumită și presiune osmotică redusă. Metoda presiunii osmotice s-a dezvoltat în legătură cu aplicabilitatea sa la substanțe macromoleculare și nu la substanțe micromoleculare, deoarece numai în cazul dimensiunilor mari ale moleculelor solvite se poate confecționa o membrană care să fie permeabilă, în principiu, doar pentru moleculele de solvent. Dacă o parte din fracțiunile cu masă moleculară foarte mică ale unui polimer polidispers trec prin membrana semipermeabilă, atunci valoarea masei molare medii numerice obținute corespunde moleculelor care nu au trecut prin membrana semipermeabilă. Utilizarea măsurătorilor osmotice la soluții de

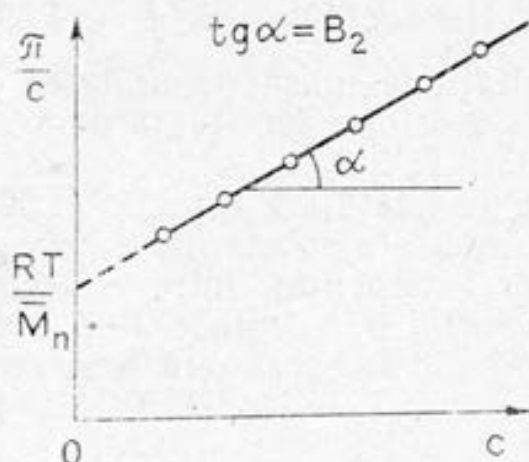


Fig. 1.80. Determinarea valorii masei molare și a coeficientului virial din osmometrie

polimeri conduc atât la obținerea valorii masei moleculare medii numerice \overline{M}_n , cât și a celui de al doilea coeficient virial (A_2 , B_2 sau Γ_2).

Aparatură și mod de lucru

În măsurătorile experimentale de presiune osmotică se pot utiliza metode statice sau dinamice. În metoda dinamică trecerea solventului prin membrană poate fi contrabalansată aplicând o presiune exterioară deasupra compartimentului cu soluție; presiunea necesară pentru a opri trecerea solventului prin membrană va reprezenta tocmai presiunea osmotică π . Deși această metodă este rapidă, ea presupune o celulă complexă care trebuie să fie perfect etanșă. În metoda statică clasică solventul difuzează prin membrană din compartimentul cu solvent pur în compartimentul cu soluție, până când înălțimea lichidului din capilară nu mai variază. Dezavantajul acestei metode este că, în mod obișnuit, echilibrul se atinge în câteva zile.

O metodă mai rapidă este așa-numita metodă «a sumei pe jumătate» (half — sum Method) care necesită cca o oră pentru atingerea echilibrului. Literatura de specialitate descrie o gamă largă de osmometre, de la o construcție foarte simplă până la cea mai complexă. În lucrarea de față se propune utilizarea osmometrului cu membrană tip KNAUER (Germania) prezentat în figura 1.76. Osmometrul electronic cu membrană tip KNAUER constă dintr-o celulă riguros termostatăă, împărțită în două compartimente cu ajutorul unei membrane semipermeabile. Dacă partea inferioară (care este închisă) se umple cu solvent, iar partea superioară (care este deschisă) se umple cu soluție de cercetat, după un timp dat se stabilește, în partea inferioară a celulei, o depresiune osmotică, proporțională cu concentrația soluției. Partea inferioară a celulei este prevăzută cu o membrană sensibilă care se deformează sub acțiunea depresiunii. Membrana este conectată la un sistem de detectare electronic.

Etalonarea se realizează cu un dispozitiv special, care permite acționarea asupra membranei-senzor cu o presiune de o anumită valoare. Aparatul permite măsurarea presiunii osmotice a tuturor

soluțiilor care nu atacă teflonul și oțelul inoxidabil. Determinările se fac la diferite temperaturi, în funcție de necesități, osmometrul fiind dotat cu un instrument pentru reglarea și măsurarea temperaturii.

Viteza de stabilire a echilibrului, cât și limita inferioară a dimensiunii moleculelor depind de proprietățile membranei semipermeabile, respectiv de numărul și mărimea porilor. Ca membrane semipermeabile pot fi folosite, în primul rând, membrane de celuloză regenerantă, acetat de celuloză sau azotat de celuloză.

Se pregătesc 6 soluții de polistiren în toluen, de concentrații cuprinse între 0,2 și 2,0 g polistiren la 100 ml toluen, luând toate precauțiile necesare pentru obținerea unei soluții adevărate (adică prezența polimerului la nivel molecular) prin încălzirea, agitarea soluției și utilizarea unui timp de solvire de minimum 10 ore. Temperatura de lucru se fixează cu ajutorul reostatului osmometrului, având indicat, pe aparat corespondența dintre temperatura în grade Celsius și rezistența necesară. Pentru soluții de polistiren în toluen domeniul de temperatură recomandat este de 35—75°C.

După etalonarea aparatului pentru solvent, soluția de cea mai mică concentrație se introduce în celula superioară, cu ajutorul unei seringi speciale și a două vase de scurgere 1 și 2, prezentate în figura (I.76, c), operația repetându-se de câteva ori. Pentru determinarea presiunii osmotice se va avea grijă ca nivelul soluției din celula superioară să fie același pentru toate determinările. Este neapărat necesar să se facă degazarea totală a soluției. Se citește apoi, pe diferitele trepte de sensibilitate ale aparatului de măsură, numărul de diviziuni date de acul indicator și se notează corespunzător diverselor soluții. De subliniat că numărul de diviziuni indicat de aparat, prin împărțire la cifra 10, conduce la valoarea presiunii osmotice exprimată în cm coloană de solvent și ca urmare, pentru a trece la exprimarea presiunii osmotice în alte unități (mm Hg, atm, N/m²), trebuie să se țină seama de densitatea solventului dat și de densitatea mercurului.

Cunoscând valoarea Π pentru diverse soluții, se poate calcula raportul Π/c care se reprezintă grafic în funcție de concentrația soluției c . Conform ecuației (I.312) și, respectiv, dependenței grafice exprimate în figura I.80, extrapolând datele experimentale, pentru $c=0$ se obține, la intersecția cu ordonata corespunzătoare, valoarea RT/\overline{M}_n , din care se calculează \overline{M}_n . Panta dreptei obținute reprezintă tocmai valoarea celui de al doilea coeficient virial B_2 .

Nr. det.	c	Π	Π/c	\overline{M}_n	B_2
1					
.					
.					
.					

Lucrarea 6

Determinarea masei molare,
a coeficienților viriali și a formei
și dimensiunilor macromoleculelor în soluție.
Metoda difuziei luminii

Aspecte teoretice

Valoarea intensității luminii difuzate de o soluție depinde de mărimea și forma moleculelor substanței dizolvate. Teoria care descrie relația dintre intensitatea luminii difuzate și masa moleculară a substanței dizolvate se poate aplica în egală măsură atât moleculelor mici, cât și celor mari, dar efectele produse de moleculele cu masă moleculară mică sunt slabe și se pot măsura cu o precizie foarte mică.

Ca urmare, metoda difuziei luminii s-a dezvoltat numai în procesul căutării noilor căi de cercetare a proprietăților polimerilor. Aceasta este una dintre cele mai adecvate metode fizice de evaluare a masei moleculare, a formei și a dimensiunilor macromoleculelor în soluție, dat fiind că proprietatea care se măsoară (intensitatea luminii difuzate) crește o dată cu creșterea masei moleculare. Metoda a fost propusă de Debye în 1944 și de atunci a fost folosită cu mult succes în fizico-chimia soluțiilor de macromolecule.

Difuzia luminii apare ca rezultat al existenței neomogenității optice a mediului difuzat. În cazul soluțiilor, neomogenitatea optică este provocată de fluctuația permeabilității dielectrice, provocată, la rândul său, de fluctuațiile densității substanței și fluctuațiile de orientare ale moleculelor. În soluțiile omogene, cauza suplimentară foarte importantă a difuziei luminii este fluctuația întâmplătoare a concentrației componentilor soluției.

Teoria lui Rayleigh privind difuzia luminii pentru gazele ideale demonstrează că intensitatea luminii difuzate de o particulă este proporțională cu masa moleculară a particulei difuzate, adică:

$$\frac{i_{\theta}}{I_0} = \frac{2\pi^2(1 + \cos^2 \theta) (dn/dc)^2 Mc}{N_A \lambda^4 r^2} \quad (I.313)$$

unde: I_0 — intensitatea luminii incidente; i — intensitatea luminii difuzate sub unghiul θ ; θ — unghiul dintre linia de observație și direcția luminii incidente; (dn/dc) — incrementul indicelui de refracție; M — masa moleculară a particulei; N_A — numărul lui Avogadro; λ — lungimea de undă a luminii folosite; r — distanța de la observator la particula difuzantă; c — concentrația particulelor, g/cm³.

Această teorie imaginează gazul ca un număr mare de particule independente într-un spațiu vidat.

Pentru soluțiile de macromolecule ideale ecuația (I.313) devine:

$$\frac{i_{\theta}}{I_0} = \frac{2\pi^2(1 + \cos^2 \theta) n_0^2 (dn/dc)^2 Mc}{N_A \lambda^4 r^2} \quad (I.314)$$

adică apare suplimentar termenul n_0 — indicele de refracție al solventului, datorită faptului că macromoleculele sunt introduse în solvent și nu în vid, cum s-a admis în cazul gazelor ideale.

Teoria difuziei luminii pentru soluțiile reale de macromolecule a fost dezvoltată de Einstein și Debye, care au ajuns la următoarea relație:

$$\frac{i_\theta}{I_0} = \frac{2\pi^2 n_0^2 (dn/dc)^2 (1 + \cos^2 \theta) c}{N_A \lambda^4 r^2 \left(\frac{1}{M} + 2A_2 c + 3A_3 c^2 \right)} \quad (1.315)$$

în care mărimile au semnificațiile cunoscute, iar A_2 și A_3 sunt al doilea și, respectiv, al treilea coeficienți viriali care caracterizează interacția solvent—solvit.

În ecuația (1.315) termenii se pot grupa astfel:

$$\frac{2\pi^2 n_0^2 \left(\frac{dn}{dc} \right)^2}{N \lambda^4} = K \text{ (constanta optică)} \quad (1.316)$$

$$\frac{r^2 i_\theta}{I_0 (1 + \cos^2 \theta)} = R_\theta \text{ (raportul Rayleigh)} \quad (1.317)$$

încât obținem:

$$R_\theta = \frac{K c}{\left(\frac{1}{M} + 2A_2 c + 3A_3 c^2 \right)} \quad (1.318)$$

sau

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M} + 2 A_2 c + 3 A_3 c^2 \quad (1.319)$$

Reprezentând grafic Kc/R_θ în funcție de c , obținem o dreaptă din a cărei ordonată la origine se determină valoarea masei moleculare, iar din panta drepte — al doilea coeficient virial A_2 .

Ecuația (1.319) este însă valabilă pentru particule relativ mici. Demonstrația pentru obținerea unei relații, valabilă pentru particule mari, se bazează pe introducerea unei funcții de interferență internă P_θ , apărută din cauza interferenței distructive între razele difuzate de diferitele puncte ale particulei mari. Aceasta face ca intensitatea luminii difuzate de particula mare să fie mai mică decât în absența interferenței interne. Valoarea lui P_θ este dată de ecuația:

$$P_\theta = \frac{R_\theta}{R_{\theta^0}} \quad (1.320)$$

care se poate scrie în funcție de raza de girație R_G astfel:

$$\frac{1}{P_\theta} = 1 + \frac{16\pi^2}{3\lambda^2} R_G^2 \sin^2 \frac{\theta}{2} \quad (1.321)$$

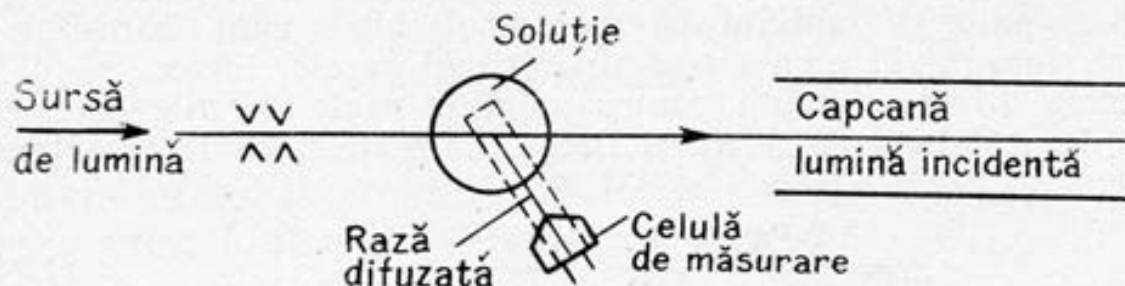


Fig. 1.81. Diagrama schematică a aparatului SO FICA

Pentru particule mari ecuația (I.319) devine:

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M_w P_\theta} + 2 A_2 c \quad (\text{I.322})$$

sau, ținând seama de ecuația (I.321):

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M_w} + \frac{1}{M_w} \cdot \frac{16\pi^2}{3\lambda^2} R_G^2 \sin^2 \frac{\theta}{2} + 2 A_2 c \quad (\text{I.323})$$

unde: \bar{M}_w — masa moleculară medie gravimetrică; R_G — raza de girație a particulei difuzante.

Ecuația (I.323) face deci posibil determinarea, în plus, a dimensiunii macromoleculei în soluție.

Determinarea experimentală constă în măsurarea distribuției unghiulare a luminii difuzate de către soluția care se iluminează cu lumină monocromatică. Aparatul care poate fi folosit pentru acest scop este fotogoniodifuziometrul tip SO FICA. Figura 1.81 reprezintă o diagramă schematică a acestui aparat.

Sursa de lumină este o lampă cu vapori de mercur de la care, utilizând filtre, putem obține radiație monocromatică cu $\lambda = 4358 \text{ \AA}$ sau 5461 \AA .

Detectorul este un fotomultiplicator fixat pe un suport care poate fi rotit în jurul celulei cu soluția difuzantă. În acest fel intensitatea luminii difuzate poate fi măsurată la orice unghi.

Intensitatea luminii difuzate de solvent trebuie scăzută din cea difuzată de soluție, deoarece toate ecuațiile teoretice conțin diferența dintre intensitatea luminii difuzate de soluție și de solvent.

Dintre factorii care apar în ecuația (I.323) distanța r de la fotomultiplicator la celula care conține soluția difuzantă este o constantă a instrumentului, iar volumul soluției în care are loc difuzia este cunoscut.

Factorul foarte important $\left(\frac{dn}{dc}\right)$ — incrementul indicelui de refracție, se poate determina cu ajutorul refractometru-lui diferențial sau al interferometrului și este specific unei perechi date solvent—solvit. Cantitatea finală din măsurătorile de difuzie a luminii este raportul Rayleigh R_θ (vezi ecuația (I.317), ceea ce implică cunoașterea distanței r , a unghiului θ , a intensității luminii

incidente I_0 și măsurarea intensității difuzate la diferite unghiuri θ, i_θ .

Practic, însă, se determină intensitățile luminii difuzate de o substanță etalon și de soluția substanței de studiat și în acest caz:

$$\frac{R_\theta \text{ soluție}}{R_\theta \text{ etalon}} = \frac{i_\theta \text{ soluție}}{i_\theta \text{ etalon}} \quad (I.324)$$

dat fiind că se folosesc aceeași sursă de lumină incidentă și aceleași condiții experimentale.

Raportul Rayleigh pentru etalon este cunoscut și prin urmare se poate calcula R_θ soluție din ecuația (I.323).

Pentru calcularea parametrilor moleculei cu ajutorul ecuației (I.323), se folosește, curent, metoda Zimm, care permite extrapolarea datelor obținute la $\theta=0$ și $c=0$. Se reprezintă grafic Kc/R_θ în funcție de $\sin^2 (\theta/2) + ac$, unde a este o constantă arbitrar aleasă pentru a obține un grafic clar. Un exemplu de acest tip grafic este arătat în figura I.82. Conform acestui grafic, obținem două tipuri de drepte limită. Extrapolând la $\theta=0$, rezultă dreapta Kc/R_θ în funcție de ac ; din ordonata la origine a acestei drepte găsim valoarea \bar{M}_w , iar din panta sa, valoarea coeficientului A_2 . Extrapolând la $c=0$, obținem dreapta Kc/R_θ în funcție de $\sin^2 \theta/2$; din ordonata la origine a acestei drepte rezultă \bar{M}_w , iar din panta ei, raza de girație. Deci reprezentarea după metoda Zimm permite determinarea masei moleculare medii gravimetrice \bar{M}_w a celui de al doilea coeficient virial A_2 , precum și a razei de girație, fără a face vreo premisă în legătură cu forma macromoleculei solvite în soluție.

Partea experimentală

Se prepară 5 soluții de P C V în ciclohexanonă de concentrații variind între 0,1 și 0,5 g/dl. Pentru solvirea polimerului, soluția

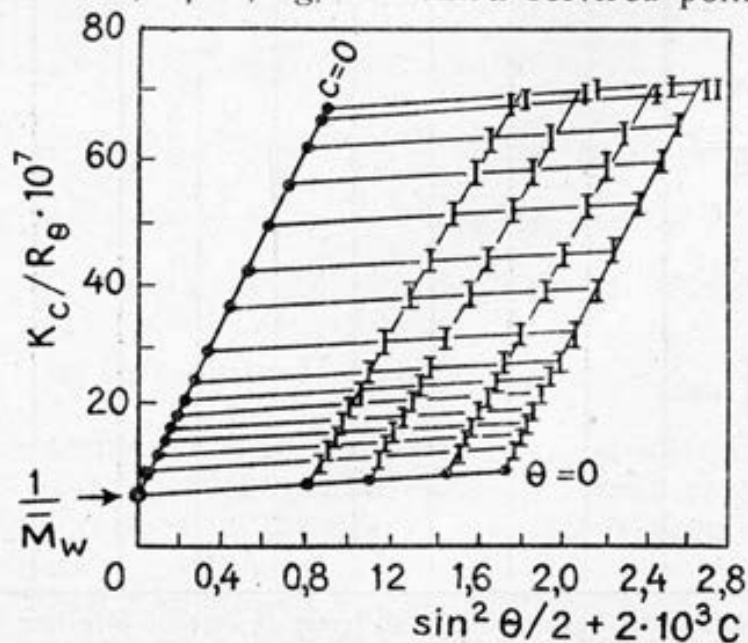


Fig. I.82. Diagrama Zimm

se încălzește la 60°C o jumătate de oră și se lasă sub agitare câteva ore, după care se așteaptă încă o zi, pentru obținerea unei soluții adevărate.

Înainte de măsurătorile de difuzie a luminii, soluțiile trebuie purificate optic, adică trebuie înlăturat praful sau alt gen de impurități cu dimensiuni mai mari decât dimensiunile proprii ale macromoleculelor și care ar afecta determinările. Purificarea optică a soluțiilor se poate face prin filtrarea lor prin cronzete G5.

Se trece apoi la măsurarea intensității luminii difuzate de către solvent și de fiecare soluție la unghiuri cuprinse între 30° și 150°.

Se determină intensitatea luminii difuzate de o soluție de benzen (etalon) sau de către o sticlă difuzantă, etalonată față de benzen.

Determinarea practică fiind încheiată, se trece la calculul parametrilor moleculari după metoda Zimm.

Pentru sistemul PCV—ciclohexanonă se dau mărimile:

$$\left(\frac{dn}{dc}\right) = 0,070 \text{ (ml/g)}$$

$$n_0^{23} = 1,4503$$

$$R_\theta \text{ benzen} = 16,3 \cdot 10^{-6}$$

$$(\text{la } \lambda = 5460 \text{ Å})$$

$$i_{90^\circ}^{\text{benzen}} = \frac{i_{90^\circ} \text{ sticlă etalon}}{1,06}$$

Datele experimentale se centralizează într-un tabel de forma celui prezentat mai jos.

Solvent	i_0	$t, ^\circ\text{C}$										
		30	37	45	60	75	90	105	120	135	142	150
c_1	$i - i_0$											
	$(i - i_0) \times \frac{\sin \theta}{1 + \cos^2 \theta} = i_\theta$											
	R											
	Kc/R											
	$\sin^2 \left(\frac{\theta}{2} \right) + ac$											
c_2												
.												
.												
.												

Notă: Termenul $\sin \theta / (1 + \cos^2 \theta)$ este un factor de corecție care ține seama de variația volumului difuzant în funcție de unghiul de difuzie θ și de polarizarea luminii difuzate.

Determinarea masei molare și a formei macromoleculelor în soluție din măsurători viscozimetrice

Determinările de viscozitate sunt foarte importante în studiul soluțiilor de polimeri. Utilizând măsurătorile de viscozitate se poate determina masa moleculară medie viscozimetrică \bar{M}_v și se pot trage concluzii calitative despre forma macromoleculelor în soluție.

Aspecte teoretice

Einstein a arătat că valoarea coeficientului de viscozitate η al unei suspensii diluate de sfere rigide mici, nesolvatate, este dată de:

$$\eta = \eta_0 \left(1 + \frac{5}{2} \Phi \right) \text{ sau } \frac{(\eta/\eta_0) - 1}{\Phi} = \frac{\eta_{sp}}{\Phi} = \frac{5}{2} \quad (1.325)$$

unde: η — coeficientul de viscozitate al solventului; η/η_0 — raport de viscozitate (viscozitate relativă); Φ — volumul total al sferelor raportat la cel al suspensiei. Cantitatea $(\eta/\eta_0) - 1 = \eta_{sp}$, care apare frecvent în teoria viscozității soluțiilor, este numită viscozitate (increment de viscozitate) specifică. Raportul η_{sp}/c este denumit indice de viscozitate (viscozitate redusă).

În cazul soluțiilor de polimeri nu este posibilă calcularea volumului ocupat de polimer, astfel încât concentrațiile sunt, în general, exprimate în funcție de masa polimerului pe unitatea de volum (obișnuit 100 ml). Este necesară extrapolară valorii η_{sp}/c la concentrație egală cu zero, deoarece raportul depinde de concentrație. Graficele η_{sp}/c în funcție de c sunt, în general, liniare la concentrații mici și valoarea extrapolară $[\eta]$ este numită indice limită de viscozitate sau viscozitate intrinsecă:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{1}{c} \ln \left(\frac{\eta}{\eta_0} \right) \quad (1.326)$$

unde c este numărul de grame de polimer în 100 ml de soluție.

Pentru a arăta că η_{sp}/c și $\frac{1}{c} \ln (\eta/\eta_0)$ conduc la aceeași valoare pentru $c=0$, funcția logaritmică poate fi dezvoltată în serie:

$$\ln (\eta/\eta_0) = \ln (1 + \eta_{sp}) = \eta_{sp} - \frac{\eta_{sp}^2}{2} + \dots \quad (1.327)$$

Deoarece termenii de ordinul doi în η_{sp} și de ordin superior se pot neglija în raport cu primul termen, când concentrația tinde la zero, funcțiile date în ecuația (1.326) se extrapolează la aceeași valoare.

Relația dintre indicii de viscozitate limită și masa moleculară este exprimată prin următoarea ecuație:

$$[\eta] = KM^a \quad (I.328)$$

numită ecuația Mark-Houwink. Exponentul a este o funcție de geometria moleculei în soluție și variază de la 0,5 pentru ghemuri flexibile până la, aproximativ, 1,7 pentru molecule rigide. Constantele K și a depind de tipul polimerului, de solvent și de temperatura de lucru; valorile lor se pot determina experimental prin măsurarea viscozităților intrinseci ale unor polimeri, pentru care masele moleculare au fost determinate printr-o metodă absolută, cum ar fi presiunea osmotică, difuzia luminii sau echilibrul de sedimentare în ultracentrifugă. Valorile K și a date în tabelul I.11 au fost obținute pe probe de polimeri fracționați.

În afară de determinarea masei moleculare, măsurătorile de viscozitate permit obținerea unor informații asupra formei macromoleculei în soluție. O macromoleculă în soluție poate avea ca forme extreme cea de ghem dezordonat sau de baston rigid. Practic, din cauza mișcării browniene a lanțului flexibil, macromolecula poate lua forme corespunzătoare diferitelor grade de răsucire a lanțului macromolecular. Într-un solvent bun, adică un solvent care are o căldură de amestecare negativă sau egală cu zero, molecula de polimer este extinsă puternic și viscozitatea intrinsecă are valoare mare. Într-un solvent rău, adică în care polimerul se dizolvă cu absorbție de căldură (căldură de amestecare pozitivă), segmentele unei molecule de polimer se atrag între ele, în soluție, mai puternic decât cu moleculele de solvent și, ca urmare, moleculele de polimer au o formă mai compactă.

Tabelul I.11 Parametrii ecuației (I.328)

Polimerul	Solventul	Temperatura, °C	K	a
Acetat de celuloză	Acetonă	25	$1,49 \times 10^{-4}$	0,82
Poliizopren	Toluen	25	$5,02 \times 10^{-4}$	0,67
Polistiren	Toluen	25	$3,7 \times 10^{-4}$	0,62
Metilmetacrilat	Benzen	25	$0,94 \times 10^{-4}$	0,76
Poliizobutilenă	Toluen	20	$3,6 \times 10^{-4}$	0,64

În consecință, într-un solvent rău viscozitatea intrinsecă va fi mai mică decât într-un solvent bun.

Aparatură și materiale

Viscozimetru, cronometru, pipete, baloane cotate, probă de polimer, toluen, metanol.

Procedeu experimental

Soluțiile de polistiren de masă moleculară necunoscută sunt preparate într-un solvent bun (toluen) și într-un solvent rău (un

amestec de toluen și metanol). Deoarece polimerul se poate dizolva destul de încet, se poate utiliza încălzirea pe baie de apă pentru a accelera dizolvarea. După dizolvarea polimerului, soluția se răcește la 25°C și se aduce la semn într-un balon cotat. Sunt necesare următoarele soluții: a) soluție de polistiren în toluen; b) soluție de polistiren în amestec de metanol—toluen (15%: 85%). Viscosimetrul se spală cu amestec oxidant și solvent, după care se usucă perfect înainte de a adăuga solventul organic.

Se determină timpul de scurgere al toluenului între cele două repere ale viscosimetrului și apoi aceeași mărime pentru soluții de polistiren, din ce în ce mai diluate. (Diluția se obține prin adăugare de solvent la soluția anterioară).

Densitățile soluțiilor de polistiren nefiind decât puțin diferite de cele ale solventului, nu este necesară determinarea lor.

Același procedeu se repetă cu soluția de polistiren în amestec metanol—toluen, diluarea realizându-se cu amestec de solvenți, în acest caz. Deoarece metanolul este un nesolvent pentru polistiren, adăugarea unor noi cantități de amestec poate cauza precipitarea polimerului din soluție. Procentul de metanol necesar pentru a provoca apariția precipitării se determină în prealabil prin titrarea soluției de polistiren în toluen, cu metanol.

Calcule

Indicele (limită) de viscozitate este obținut prin reprezentarea valorilor η_{sp}/c și $(1/c) \ln (\eta/\eta_0)$ în funcție de c , pentru soluțiile de polistiren în toluen și în amestec de solvenți.

Avantajul acestei duble extrapolări este că interceptul cu ordonata poate fi determinat mai precis decât la folosirea unei singure drepte.

Între pantele celor două drepte obținute K_1 și, respectiv, K_2 , există o relație simplă:

$$K_1 + K_2 = 0,5$$

deoarece pentru dependența indicelui de viscozitate cu concentrația, Huggins obține relația:

$$\eta_{sp} = [\eta] \cdot c + K_1 [\eta]^2 \cdot c^2$$

și:

$$\ln (\eta/\eta_0) = [\eta] \cdot c - K_2 [\eta]^2 c^2$$

Folosind valorile lui K și a date în tabelul I.11, se poate calcula masa moleculară medie a probei de polistiren din indicele limită de viscozitate în toluen (ecuația (I.328)).

Se poate calcula acum dimensiunea medie a unei molecule de polistiren exprimată prin volumul unei molecule de polistiren, cunoscând suplimentar densitatea polistirenului.

Dacă se admite că molecula are formă sferică, se poate calcula raza acestei sfere. Lungimea unei molecule perfect întinse de poli-

stiren se poate obține presupunând că lungimea unității monomere este de 2,5 Å.

Forma reală a moleculei de polistiren în soluție este intermediară între cea de sferă și cea de lanț perfect întins, aceasta depinzând de solvent și temperatură.

Aplicații practice

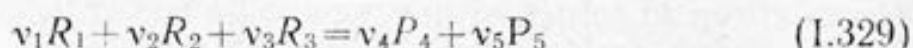
Determinarea masei moleculare a polimerilor solubili ca: polizobutilena, poli(metilmecacrilatul), poli(clorura de vinil), este foarte importantă, deoarece proprietățile acestor materiale depind mult de masele lor moleculare.

Capitolul 1.4

ECHILIBRUL CHIMIC

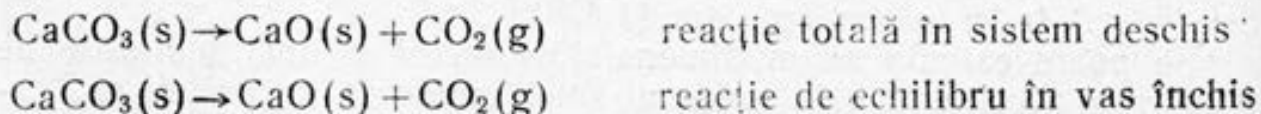
1.4.1. Considerații teoretice

O reacție chimică de forma:



poate decurge: a) cu consumarea totală a reactanților R_1 , R_2 , R_3 (dacă aceștia s-au luat în proporție stoechiometrică) și reacția se numește completă (sau totală) și b) cu formarea unui amestec care conține atât produșii de reacție P_4 și P_5 , cât și reactanți nereacționați, astfel încât reacția este incompletă și este denumită reacție de echilibru.

Deși în anumite condiții de presiune, temperatură și concentrație, la nivel macroscopic nu se sesizează o modificare a compoziției sistemului, au loc totuși atât reacția directă, cât și cea inversă, dar cu viteze egale. O variație mică a factorilor externi poate schimba compoziția sistemului, dar revenirea la parametrii inițiali conduce la regăsirea compoziției inițiale. O aceeași reacție poate fi totală sau poate atinge un echilibru, în funcție de condițiile de reacție, ca de exemplu:



Starea de echilibru se caracterizează, la temperatură și presiune constante, printr-o valoare minimă a energiei Gibbs, respectiv

prin variația nulă a energiei Gibbs de reacție $\Delta G_r = 0$, în timp ce pentru un proces spontan $\Delta G_r < 0$. Echilibrul chimic se poate caracteriza, din punct de vedere termodinamic, prin energia Gibbs de reacție sau prin potențialele chimice ale participanților la reacție μ_i , aceste mărimi fiind corelate prin relația:

$$\Delta G_r = \sum v_i \mu_i \quad (I.330)$$

unde v_i reprezintă coeficientul stoechiometric al unui participant i la reacție și este pozitiv pentru produșii de reacție și negativ pentru reactanți.

Pentru un sistem cu comportare neideală potențialul chimic al unui component i se poate scrie în funcție de activitatea termodinamică a_i a acestui component și de potențialul chimic standard, astfel încât, la echilibru, la T și P constante:

$$\Delta G_r = \sum v_i \mu_i = 0 = \Delta G_r^0 + RT \ln \prod a_i^{v_i} \quad (I.331)$$

unde prin \prod s-a simbolizat produsul activităților participanților la reacție (cu aceeași specificație că $v_i < 0$ pentru reactanți), iar ΔG_r^0 reprezintă energia Gibbs standard de reacție. Din ecuația (I.331) rezultă că:

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln (\prod a_i^{v_i})_{\text{ech}} \quad (I.332)$$

și având în vedere că, la T și P constante, valoarea energiei Gibbs standard de reacție este constantă, rezultă că, în aceste condiții, $(\prod a_i^{v_i})_{\text{ech}} = \text{const.}$ Această valoare constantă, specifică reacției date, este tocmai constanta termodinamică de echilibru K_a :

$$K_a = (\prod a_i^{v_i})_{\text{ech}} \quad (I.333)$$

care exprimă compoziția amestecului la echilibru.

Din relațiile (I.332) și (I.333) rezultă legătura dintre ΔG_r^0 și K_a :

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln K_a \quad (I.334)$$

adică, dacă se cunoaște valoarea constantei de echilibru la o temperatură dată T , se poate calcula ΔG_r^0 la această temperatură și invers, calculând ΔG_r^0 din date calorice tabelate, se poate obține valoarea constantei de echilibru.

Cunoașterea valorii constantei de echilibru este de o importanță fundamentală în practica chimică, care implică cunoașterea randamentului de reacție în condiții specificate.

Determinarea constantei de echilibru la o serie de temperaturi permite evaluarea căldurii standard de reacție ΔH_r^0 prin aplicarea relației Gibbs-Helmholtz (care exprimă dependența energiei Gibbs de reacție de temperatură) în forma:

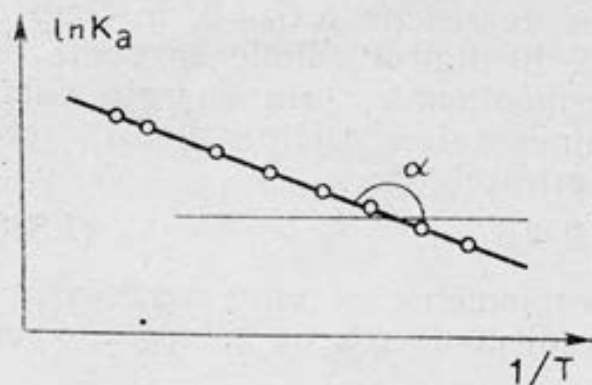


Fig. 1.83. Dependența constantei de echilibru de temperatură pentru cazul reacției endoterme $\Delta H_r^0 = \text{const} = -R \operatorname{tg} \alpha$

$$\begin{aligned} \Delta H_r^0 &= -T^2 \left[\frac{\partial (\Delta G_r^0/T)}{\partial T} \right]_P = RT^2 \frac{d \ln K_a}{dT} = -R \frac{d \ln K_a}{d(1/T)} = \\ &= -2,303 R \frac{d \ln K_a}{d(1/T)} \end{aligned} \quad (1.335)$$

Din ecuația (1.335) rezultă că: a) dacă reprezentarea valorii $\ln K_a$ în funcție de $1/T$ este o dreaptă, căldura standard de reacție este constantă pe domeniul de temperatură cercetat și poate fi calculată din panta acestei drepte (figura 1.83); dacă nu se obține o dreaptă în aceste coordonate, ci o curbă, căldura de reacție depinde de temperatură, iar panta tangentei la curbă dusă la un punct dat, ceea ce corespunde la o valoare T a temperaturii, va semnifica căldura standard de reacție la această temperatură aleasă. De remarcă că, în timp ce pentru o reacție endotermă ($\Delta H_r^0 > 0$) constanta de echilibru crește o dată cu creșterea temperaturii, pentru o reacție exotermă ($\Delta H_r^0 < 0$) constanta de echilibru scade o dată cu creșterea temperaturii. Desigur că, integrarea nedefinită a ecuației (1.335), în ipoteza admiterii unei valori constante a entalpiei standard de reacție pe domeniul dat de temperatură, conduce la ecuația liniară:

$$\ln K_a = - \frac{\Delta H_r^0}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + I_H \quad (1.336)$$

unde I_H este constanta de integrare corespunzătoare.

La integrarea ecuației (1.335) între două limite finite de temperatură T_1 și T_2 , cărora le corespund valorile K_1 și, respectiv, K_2 , pentru constanta de echilibru se obține ecuația:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = - \frac{\Delta H_r^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (1.337)$$

dacă $\Delta H_r^0 = \text{const}$ pe domeniul de temperatură $T_1 - T_2$. Ecuația (1.337) permite calculul entalpiei standard de reacție pe domeniul dat de temperatură din valorile constantei de echilibru la două temperaturi, constituind o metodă necalorimetrică de determinare a entalpiei de reacție.

Cunoașterea valorilor standard de reacție $\Delta G_{r,T}^0$ și $\Delta H_{r,T}^0$ pentru o temperatură dată T permite calcularea entropiei standard de reacție $\Delta S_{r,T}^0$ la această temperatură:

$$\Delta S_{r,T}^0 = - \frac{\Delta G_{r,T}^0 + \Delta H_{r,T}^0}{T} \quad (I.338)$$

Dacă s-a determinat entalpia standard de reacție doar ca valoare medie pe domeniul dat de temperatură ΔH_r^0 , atunci se obține și entropia de reacție ca valoare medie pe același domeniu ΔS_r^0 .

După starea fizică a componentilor se disting echilibre chimice omogene, când toți componenții formează o singură fază și echilibre chimice eterogene, când sistemul care reacționează este format din mai multe faze. În cazul reacțiilor de echilibru în fază gazoasă la presiuni mari, activitatea unui component a_i se înlocuiește cu fugacitatea sa f_i , astfel încât valoarea constantei de echilibru corespunzătoare K_f va fi:

$$K_f = (\Pi f_i^{\nu_i})_{\text{ech}} = (\Pi \gamma_i^{\nu_i}) (\Pi P_i^{\nu_i})_{\text{ech}} = K_\gamma \cdot K_P \quad (I.339)$$

γ_i fiind coeficienți de fugacitate, iar P_i presiunile parțiale corespunzătoare.

Dacă presiunea amestecului de gaze este mică (amestec de gaze ideale), atunci coeficienții de fugacitate sunt egali cu unitatea și ecuația constantei de echilibru se simplifică la forma care conține doar presiunile parțiale; acestea se pot scrie în funcție de fracțiile molare X_i și presiunea totală a amestecului de gaze P sau în funcție de concentrațiile c_i exprimate în număr de moli pe unitatea de volum:

$$K_f = K_P = (\Pi P_i^{\nu_i})_{\text{ech}} = K_X \cdot P^{\Sigma \nu_i} = K_c (RT)^{\Sigma \nu_i} = K_n \left[\frac{P}{\Sigma n_i} \right]^{\Sigma \nu_i} \quad (I.340)$$

În ecuația (I.340):

$$K_X = (\Pi x_i^{\nu_i}); K_c = (\Pi c_i^{\nu_i}) \text{ și } K_n = (\Pi n_i^{\nu_i}) \quad (I.341)$$

unde: $\Sigma \nu_i$ — suma algebrică a coeficienților stoechiometrici; n_i — numărul de moli din gazul i , aflat în amestecul de gaze la echilibru și care se poate scrie în funcție de numărul inițial de moli n_{0i} și gradul de avansare al reacției ξ : $n_i = n_{0i} + \nu_i \cdot \xi$; Σn_i — numărul total de moli din amestecul aflat la echilibru.

Ecuația (I.340) arată că, dacă se cunoaște compoziția amestecului de gaze la echilibru, atunci se poate calcula constanta de echilibru a reacției date, pentru temperatura de lucru aleasă, dar și invers, adică cunoscând valoarea constantei de echilibru, se poate afla compoziția amestecului de gaze la echilibru.

Pentru reacții în sisteme omogene lichide cu comportare neideală activitățile componentilor se pot scrie astfel:

$$a_i = \gamma_i \cdot X_i; \quad a_i = \gamma'_i c_i \text{ sau } a_i = \gamma''_i m_i \quad (I.342)$$

unde: X_i — fracția molară; c_i — concentrația molară, m_i — molalitatea; γ_i , γ'_i și γ''_i — coeficienții de activitate corespunzători. Deci în acest caz:

$$K_a = (\prod \gamma_i^{v_i})_{\text{ech}} (\prod X_i^{v_i})_{\text{ech}} = K_\gamma \cdot K_X \quad (I.343)$$

$$K_a = (\prod \gamma'_i^{v_i})_{\text{ech}} (\prod c_i^{v_i})_{\text{ech}} = K'_\gamma \cdot K_c \quad (I.344)$$

$$K_a = (\prod \gamma''_i^{v_i})_{\text{ech}} (\prod m_i^{v_i})_{\text{ech}} = K''_\gamma \cdot K_m \quad (I.345)$$

Problema determinării coeficienților de activitate este dificilă în cazul soluțiilor lichide și valorile γ_i depind de alegerea sistemului de referință. Dacă se lucrează însă cu soluții diluate, iar solventul nu participă la reacție, se poate admite că toți coeficienții de activitate se apropie de valoarea unitară și în acest caz activitățile pot fi înlocuite prin concentrațiile corespunzătoare, astfel încât se determină constantele de echilibru:

$$K_X = K_c \left(\frac{V}{\sum n_i} \right)^{\sum v_i} = K_m \cdot \left[\frac{M_1}{1000} \right]^{\sum v_i} = K_n / (\sum n_i)^{\sum v_i} \quad (I.346)$$

unde: V este volumul soluției; M_1 — masa molară a solventului. Semnificațiile celorlalte mărimi au fost precizate mai înainte. Pentru cazul în care reacția are loc fără variația numărului de moli rezultă că:

$$K_X \equiv K_c \equiv K_m \equiv K_n \quad (I.347)$$

Pentru reacțiile în care, alături de gaze, participă și solide (reacții în sisteme eterogene) expresia generală a constantei de echilibru se poate scrie separând termenii care se referă la compușii gazoși de cei care se referă la solide:

$$K_a = (\prod a_i^{v_i})_{\text{solide}} (\prod f_i^{v_i})_{\text{gaze}} = (K_a)_{\text{solide}} \cdot (K_f)_{\text{gaze}} \quad (I.348)$$

Evaluarea produsului $(\prod a_i^{v_i})_{\text{solide}}$ presupune cunoașterea activității solidelor în amestecul aflat la echilibru. Admițând că acestea sunt egale cu cele ale componentelor în stare pură, se poate arăta ușor că, până la presiuni egale cu cca 10 atm, activitatea unui solid pur este egală cu unitatea și deci:

$$(K_a)_{\text{solide}} = 1 \quad (I.349)$$

Ca urmare, ecuația (I.348) se poate rescrie sub forma:

$$K_a (\text{ech. eterogen}) \cong (K_f)_{\text{gaze}} = (K_\gamma \cdot K_p)_{\text{gaze}} \quad (I.350)$$

astfel încât valoarea constantei de echilibru se poate calcula luând în considerație doar gazele participante la reacție, solidele având o contribuție neglijabilă. La presiuni mici, deoarece $K_\gamma = 1$, constan-

ta de echilibru va fi exprimată doar prin presiuni parțiale ale gazelor participante la reacție, adică:

$$K_a \cong (K_p)_{\text{gaze}} = (\Pi F_i)_{\text{gaze}} \quad (I.351)$$

Pentru lichide pure, la presiuni nu prea mari, de asemenea, $a_i = 1$ astfel încât, la tratarea echilibrelor eterogene în care intervin lichide și gaze, se procedează similar ca în cazul echilibrelor în sisteme care conțin solide și gaze.

De subliniat că, în prezența unui gaz inert, ecuația pentru calculul K_p se adaptează corespunzător:

$$K_p = K_n \left[\frac{P}{\Sigma n_i + n_{\text{inert}}} \right]^{\Sigma \nu_i} \quad (I.352)$$

unde n_{inert} reprezintă numărul de moli de gaz inert din amestecul de reacție.

Analiza echilibrelor chimice se poate face utilizând metode chimice sau fizice. Selectarea unor probe din sistemul care se află în echilibru pentru a realiza o determinare cantitativă de compoziție nu trebuie să perturbe sistemul. În acest sens se preferă metodele fizice de analiză, deoarece acestea nu distrug starea de echilibru și, suplimentar, sunt mai rapide decât metodele chimice. Metodele fizice utilizate se adaptează sistemului studiat și pot avea la bază măsurători de presiune, de densitate, de absorbție a luminii, de conductibilitate termică, de indici de refracție etc.

1.4.2. Lucrări de laborator

A. Echilibrul chimic în sisteme omogene gazease

Lucrarea 1

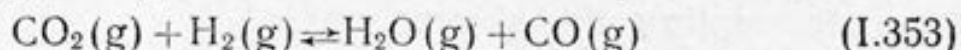
Determinarea constantei de echilibru
și a mărimilor $\Delta G_{r,T}^0$, $\Delta H_{r,T}^0$ și ΔS_r^0
pentru reacția dintre $\text{CO}_2(\text{g})$
și $\text{H}_2(\text{g})$ la presiuni mici

Se va studia o reacție de echilibru care implică gaze la presiuni mici. Utilizând metoda cromatografiei de gaze, se vor determina compoziția amestecului de gaze aflat la echilibru și deci constanta de echilibru K_p la o temperatură dată, precum și $\Delta G_{r,T}^0$ la această temperatură. Procedând la determinarea valorii K_p la mai multe

temperaturi, se vor calcula efectul caloric al reacției studiate, precum și entropia de reacție.

Aspecte teoretice

Reacția dintre $\text{CO}_2(\text{g})$ și $\text{H}_2(\text{g})$, care decurge cu formarea $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ și $\text{CO}(\text{g})$, atinge un echilibru la o temperatură dată:



La presiuni mici constanta de echilibru a acestei reacții se poate scrie în funcție de presiunile parțiale ale participanților la reacție:

$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}} = \frac{P_x^2}{(a - P_x)(b - P_x)} \quad (\text{I.354})$$

unde: P_x — presiunea parțială a unui produs de reacție în amestecul de gaze aflat la echilibru; a și b — presiunile parțiale inițiale ale bioxidului de carbon și, respectiv, ale hidrogenului.

Deoarece reacția are loc fără variația numărului de moli, rezultă că presiunea totală a amestecului rămâne neschimbată. Conform reacției stoechiometrice date, rezultă că, dacă se cunosc presiunile parțiale inițiale ale reactanților (a și b), pentru calcularea constantei de echilibru este suficientă analiza cantitativă a unui singur component în amestecul de gaze aflat la echilibru.

Aparatura și modul de lucru

Studiul acestui echilibru se va realiza utilizând «metoda catalizatorului încălzit» a lui Langmuir, care constă în faptul că nu se aduce întreaga cantitate de gaz la temperatura de lucru, ci numai catalizatorul. În cazul dat se va utiliza o sârmă de Pt drept catalizator: pe acest catalizator se stabilește rapid echilibrul corespunzător temperaturii alese, iar prin îndepărtarea de suprafața catalizatorului gazul reacționat se răcește atât de repede, încât echilibrul este «înghețat».

Reacția are loc în vasul de reacție C de cca 0,5 l, prin centrul căruia trece un fir de platină, cu un diametru de 0,4 mm și lungime de cca 25 cm, cu capetele sudate în pereții vasului. Vasul este prevăzut cu racorduri la un manometru cu mercur M , pompa de vid, butelia de gaze comprimate și la un vas E , care constituie o sursă de CO_2 . Recoltarea probelor de gaz se face cu o seringă S printr-un orificiu practicat în vas.

Sârma de platină se leagă la o sursă de curent într-un circuit ce conține ampermetrul A și voltmetrul V (figura I.84).

Variind curentul de încălzire, se pot realiza temperaturi diferite, valoarea temperaturii de lucru obținându-se dintr-un grafic de etalonare R (rezistența firului)—temperatură; pentru aceasta se introduce vasul de reacție într-o baie de apă sau de ulei și se determină raportul U/I la curenți foarte mici. Vasul de reacție se in-

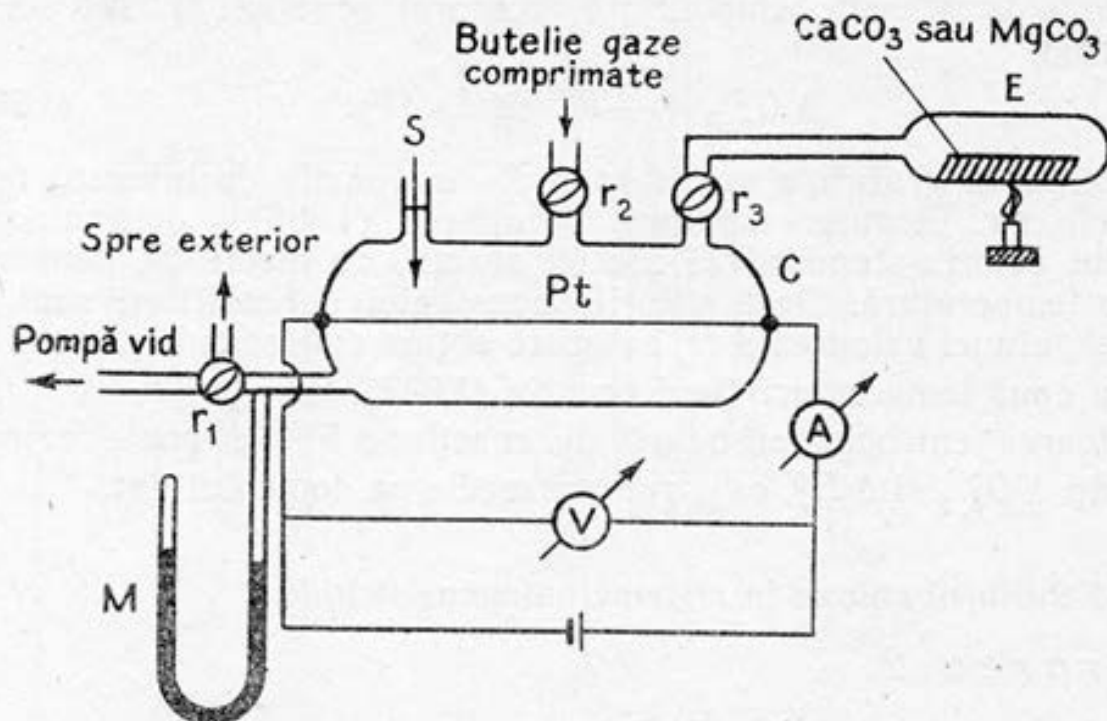


Fig. 1.84. Instalație pentru studiul echilibrului în sisteme omogene gazoase

introduce într-o baie de apă, la temperatura de cca 80°C , pentru a împiedica condensarea apei rezultată din reacție.

Se vedează vasul C și apoi se introduce hidrogen, prin deschiderea robinetului r_2 , până la realizarea unei presiuni de aproximativ 200 mm Hg, măsurată exact la manometrul M . Pentru introducerea în vasul V a celui de al doilea reactant CO_2 , eprubeta E se încălzește și se lasă deschis robinetul r_3 până când presiunea din vas crește cu aproximativ 200 mm Hg. Se trece un curent de 6 A prin rezistența de platină timp de cca 15 min, măsurându-se exact valorile tensiunii și intensității curentului electric. După întreruperea încălzirii, în vasul V se introduce un gaz purtător (N_2 sau Ar) prin robinetul r_2 , până se realizează o presiune egală cu cea atmosferică.

Analiza amestecului de gaze aflat la echilibru la o temperatură dată T , se face utilizând cromatografia de gaze. Pentru aceasta din amestecul de gaze se iau probe cu ajutorul unei seringi S și se introduc în coloana cromatografică, umplută cu cărbune activ. Din suprafața picurilor înregistrate se determină compoziția amestecului de gaze la echilibru, la temperatura de lucru. Se calculează apoi valoarea K_p la această temperatură. Experiența se repetă cu amestecuri inițiale de altă compoziție, la aceeași temperatură T (care corespunde unui același raport U/I), când trebuie să se verifice faptul că $K_p = \text{const}$ la o temperatură dată.

Se procedează similar pentru determinarea valorilor K_p la alte trei valori ale temperaturii, realizate prin schimbarea raportului U/I . Cunoscând valoarea constantei de echilibru K_p , la o temperatură dată T , K , se poate calcula valoarea energiei Gibbs standard

de reacție la această temperatură, conform ecuației (I.334) scrise sub forma:

$$\Delta G_{r,T}^0 = -RT \ln K_p(T) \quad (I.355)$$

Reprezentarea grafică a valorilor $\ln K_p$ în funcție de inversul temperaturii va permite, conform ecuației (I.336), determinarea efectului caloric standard al acestei reacții, ca medie pe domeniul dat de temperatură. Dacă valorile constantei de echilibru sunt riguroase, atunci valoarea ΔH_r^0 se poate obține cunoscând valorile K_p doar la două temperaturi (vezi ecuația (I.337)).

Valoarea entropiei standard de reacție ΔS_r^0 se poate calcula ușor din $\Delta G_{r,T}^0$ și ΔH_r^0 , ca o valoare medie pe domeniul dat.

B. Echilibrul chimic în sisteme omogene lichide

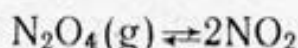
Lucrarea 2

Disocierea tetraoxidului de azot.

Studiul termodinamic al reacției $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$

Se propun determinarea constantei de echilibru a acestei reacții de disociere ca funcție de temperatură și calcularea căldurii de reacție corespunzătoare.

Tetraoxidul de azot disociază conform reacției:



astfel încât, dacă se notează cu α gradul de disociere, se poate întocmi următorul tabel de bilanț:

	$N_2O_4(g)$	$NO_2(g)$	
n_{0i}	1	0	$X_{NO} = \frac{2\alpha}{1 + \alpha}$
n_i	$(1 - \alpha)$	2α	$X_{N_2O_4} = \frac{(1 - \alpha)}{(1 + \alpha)}$
Σn_i	$(1 + \alpha)$		

La presiuni mici ale amestecului de gaze, constanta de echilibru se poate scrie sub forma:

$$K_p = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}} = \frac{\left(\frac{2\alpha}{1 + \alpha} P \right)^2}{\frac{(1 - \alpha)}{(1 + \alpha)} P} = \frac{4\alpha^2 P}{(1 - \alpha^2)} \quad (I.356)$$

Valoarea gradului de disociere α se poate determina experimental prin măsurarea masei molare medii a amestecului de gaze aflat la echilibru. Un mol de N_2O_4 , nedisociat de masă molară $M_0 = 92,06$, disociază formând la echilibru $(1 + \alpha)$ moli de gaz. Deoarece masa totală rămâne neschimbată, masa moleculară medie este:

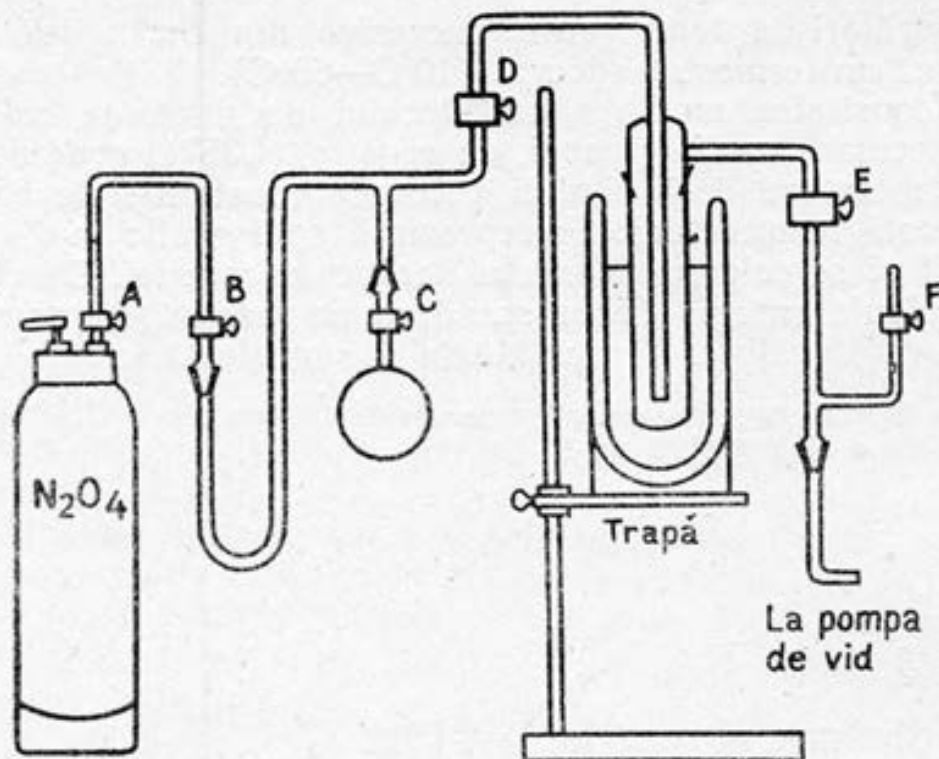


Fig. 1.85. Aparat pentru umplerea baloanelor cu N_2O_4

$$M = \frac{M_0}{(1+\alpha)} \text{ sau } \alpha = \frac{M_0 - M}{M} \quad (1.357)$$

Ecuația (1.357) este utilizată pentru a calcula α din M . Masa moleculară medie a amestecului de gaze aflat la echilibru se determină din măsurători experimentale de densitate a amestecului de gaze, utilizând legile amestecurilor de gaze perfecte.

Pentru determinarea densității amestecului de gaze rezultate în urma disocierii, se utilizează baloane de sticlă de capacitate de cca 200 ml cu robinete de sticlă cu capilar. Aranjarea robinetelor și trapelor în instalația necesară pentru umplerea baloanelor cu N_2O_4 uscat (în echilibru cu NO_2) este prezentată în figura 1.85. Capcana (trapa) rece conține tricloretilenă și gheață uscată.

Baloanele sunt vidate până la o presiune de cca 1 mm Hg cu un sistem de vid și cântărite cu o precizie de 10^{-4} g, cu un balon similar, utilizat drept contragreutate. Operația de umplere cu gaz este condusă conform treptelor I—V, prezentate în tabelul de mai jos:

Robinete	A	B	C	D	E	F
I	închis	închis	închis	închis	închis	deschis
II	închis	închis	deschis	deschis	deschis	închis
III	închis	deschis	deschis	deschis	deschis	închis
IV	deschis	deschis	deschis	închis	deschis	închis
V	închis	închis	închis	închis	deschis	închis

Pentru măsurători la temperaturi succesive, din ce în ce mai mari se utilizează un termostat adecvat (10°C — 60°C).

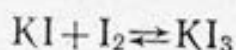
Cunoscând densitatea medie a amestecului de gaze, se calculează masa moleculară medie și apoi, cu ecuația (I.357), gradul de disociere la temperatura dată și deci valoarea constantei de echilibru K_p la această temperatură. Se reprezintă apoi grafic $\ln K_p$ în funcție de $(1/T)$ și se calculează efectul termic al reacției. De asemenea se pot calcula energia Gibbs standard de reacție și entropia de reacție conform ecuațiilor prezentate în paragraful I.4.1.

Notă: Pentru detalii privind procedeul experimental se poate consulta lucrarea indicată la indicația bibliografică nr. 6.

Lucrarea 3

Studiul termodinamic al reacției $\text{I}_2 + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_3^-$ în soluție apoasă

La dizolvarea iodului molecular într-o soluție apoasă de KI se stabilește repede echilibrul exprimat prin reacția:



La o temperatură dată acest echilibru poate fi caracterizat riguros prin constanta termodinamică de echilibru K_a , dar la concentrații mici ale substanțelor participante la reacție se poate utiliza, cu aproximație suficient de bună, constanta de echilibru K_c :

$$K_a = \frac{a_{\text{I}_3^-}}{a_{\text{I}^-} \cdot a_{\text{I}_2}} = \frac{c_{\text{I}_3^-}}{c_{\text{I}^-} \cdot c_{\text{I}_2}} \cdot \frac{\gamma_{\text{I}_3^-}}{\gamma_{\text{I}^-} \cdot \gamma_{\text{I}_2}} \cong \frac{c_{\text{I}_3^-}}{c_{\text{I}^-} \cdot c_{\text{I}_2}} = K_c \quad (\text{I.358})$$

unde: a — activitățile; c — concentrațiile molare; γ — coeficienții de activitate. Într-adevăr, forma aproximativă a teoriei Debye-Hückel pentru coeficienții de activitate ai speciilor ionice (care nu ia în considerație variația în forma și dimensiunea ionilor):

$$\log \gamma_i = -0,509 \, z_i^2 \cdot \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \quad (\text{I.359})$$

arată că, deoarece atât I^- , cât și I_3^- , au aceeași sarcină z și sunt influențați de aceeași țârie ionică μ , coeficienții de activitate γ_{I^-} , cât și $\gamma_{\text{I}_3^-}$, sunt, practic, egali. Pe de altă parte, concentrația I_2 în soluția apoasă este foarte mică și coeficientul de activitate γ_{I_2} este aproximativ egal cu unitatea, deoarece coeficientul de activitate al unor specii neutre de solvit în soluție diluată nu se abate sensibil de la valoarea sa limită, în soluție de diluție infinită. Deci

utilizarea valorii K_c (în loc de K_a) este justificată pentru soluții de concentrație moderată.

Concentrațiile molare, în sistemul aflat la echilibru, necesare pentru determinarea constantei de echilibru K_c din ecuația (I.358) se pot determina utilizând o metodă chimică sau spectrofotometrică.

1. Determinarea constantei de echilibru a reacției $I_2 + I^- = I_3^-$ prin metoda distribuției. Reacția reversibilă $KI + I_2 \rightleftharpoons KI_3$ care decurge în soluție apoasă poate fi investigată prin studiul distribuției iodului între un solvent organic (CCl_4) și apă, urmat de un studiu similar privind distribuția iodului între același solvent organic și o soluție apoasă de KI.

Dacă se pornește de la o soluție apoasă de KI, a cărei concentrație b , mol/l, este cunoscută și se dizolvă iod (I_2), la echilibru iodul va fi prezent parțial ca molecule I_2 și parțial ca ioni I_3^- , deoarece o parte din ionii I^- prezenți inițial în soluție au reacționat formând ioni I_3^- . Concentrația totală a iodului $c_I = c_{I_2} + c_{I_3^-}$ poate fi obținută prin titrare cu soluție standard de tiosulfat de sodiu. Dacă există o posibilitate de determinare a concentrației iodului molecular c_{I_2} , atunci constanta de echilibru K_c poate fi calculată, deoarece acum se cunosc concentrațiile tuturor speciilor prezente în sistem la echilibru:

$$c_{I_3^-} = c_I - c_{I_2} \quad (I.360)$$

și

$$c_{I^-} = b - c_{I_3^-} \quad (I.361)$$

Concentrația iodului molecular c_{I_2} la atingerea echilibrului se poate măsura apelând la avantajul că CCl_4 , care este imiscibilă cu o soluție apoasă, dizolvă iodul molecular, dar nu dizolvă speciile ionice implicate în sistem.

Prima parte a studiului se va referi la distribuția iodului molecular ca solvit între două faze lichide nemiscibile, apă și CCl_4 . La echilibru concentrația I_2 în cele două faze, notate cu c_{I_2} (în H_2O) și c_{I_2} (în CCl_4), sunt legate prin constanta de distribuție Nernst k :

$$k = c_{I_2} \text{ (în } H_2O) / c_{I_2} \text{ (în } CCl_4) \quad (I.362)$$

unde concentrațiile iodului în cele două faze se pot determina prin titrare. Legea de distribuție Nernst se aplică numai la o specie chimică definită. De subliniat că în ecuația (I.362) ar trebui să fie utilizate activitățile pentru obținerea unei constante de distribuție termodinamice reale; utilizarea concentrației în locul activității ar putea conduce la abaterea valorii coeficientului de distribuție de la o valoare constantă și, ca urmare, se recomandă determinarea valorii k , exprimată prin ecuația (I.362), la mai multe concentra-

ții. Valoarea coeficientului k poate fi determinată direct prin titrarea ambelor faze cu soluție standard de tiosulfat de sodiu. Deoarece legea de distribuție se aplică la specii comune în ambele straturi, cunoscând valoarea k din studiul anterior, se poate afla acum concentrația I_2 într-o fază apoasă conținând ioni I_3^- (stratul de soluție apoasă de KI) în contact cu stratul de CCl_4 ; pentru aceasta se va titra I_2 în stratul de CCl_4 , care este în echilibru cu soluția apoasă de KI, astfel încât:

$$c_{I_2} \text{ (în soluția apoasă de KI)} = \frac{c_{I_2}(\text{în } CCl_4)}{k} \quad (I.363)$$

Cunoscând concentrația iodului molecular c_{I_2} la atingerea echilibrului, se poate calcula, cu ecuația (I.360), concentrația iodului combinat cu KI pentru a forma KI_3 (deci $c_{I_3^-}$), deoarece iodul total din stratul de soluție apoasă c_T poate fi obținut prin titrare cu tiosulfat de sodiu. Poate fi astfel cunoscută și cantitatea de iodură care s-a combinat cu iodul astfel încât, știind concentrația originală a iodurii de potasiu (b), se poate obține prin diferență (ecuația (I.361)) cantitatea de iodură necombinată. Cunoscând acum toate concentrațiile substanțelor aflate în amestecul de reacție la echilibru, se poate calcula constanta de echilibru K_c aplicând ecuația (I.358).

Experimental se va proceda, mai întâi, la determinarea constantei de distribuție k . Pentru aceasta se iau 200 ml de apă și 50 ml de soluție de I_2 în CCl_4 de concentrație 0,080 mol/l; 0,040 mol/l și 0,020 mol/l care se introduc în baloane Erlenmayer de 500 ml. Se termostatează la 25°C cca o oră, agitând puternic la intervale regulate de timp. Înainte de a analiza cele două straturi, sistemul se lasă cca 10 minute, fără a fi agitat pentru a se separa complet cele două straturi. Din cele două straturi se extrag, cu ajutorul a două pipete, manevrate adecvat, cantități corespunzătoare de lichid și se titrează cu soluții de tiosulfat de sodiu de concentrație cunoscută, pentru a afla cantitatea de iod molecular prezentă în fiecare fază.

Se vor calcula apoi valorile k obținute pentru diversele concentrații ale soluțiilor inițiale. Dacă nu se vor obține valori constante pentru k , explicați cauza dependenței valorii k de concentrație. Pentru a determina constanta de echilibru K_c , se vor determina concentrațiile I_3^- și I_2 la echilibru, în soluția apoasă de KI. În acest scop se vor lua 200 ml soluție apoasă de KI de concentrație strict cunoscută și se vor pune în contact cu 50 ml soluție de iod în CCl_4 , de concentrație 0,080 mol/l; 0,040 mol/l și 0,020 mol/l, în trei baloane Erlenmayer de 500 ml. Realizarea echilibrului și titrarea se vor realiza ca și la determinările anterioare.

Cunoscând constanta de distribuție k aflată în prima parte a experimentului și concentrația inițială a soluției de KI (notată cu b), pot fi calculate concentrațiile speciilor I_2 , I_3^- și I^- la echilibru și deci se poate deduce constanta de echilibru K_c pentru fiecare dintre concentrațiile inițiale ale soluțiilor de I_2 în CCl_4 . Dacă aceste

valori vor diferi de la o concentrație la alta, arătați semnificația acestor abateri.

2. Determinarea constantei de echilibru a reacției $I_2 + I^- = I_3^-$ din măsurători spectrofotometrice. Pentru determinarea constantei de echilibru a reacției $I_2 + KI \rightleftharpoons KI_3$ se poate utiliza metoda spectrofotometrică pentru aflarea concentrațiilor speciilor prezente la echilibru. Dacă se alege ca lungime de undă λ a luminii utilizate valoarea de 350 nm, atunci ionul I^- nu absoarbe lumina, iar I_2 dizolvat în apă are o densitate optică foarte mică, încât, practic, este neglijabilă. În schimb ionul I_3^- prezintă o absorbție mare la $\lambda = 350$ nm, astfel încât se poate admite că densitatea optică D , măsurată la această lungime de undă, se datorește de fapt ionului I_3^- și deci:

$$D = \varepsilon \cdot x \cdot L \quad (I.364)$$

unde: x — concentrația ionului I_3^- , mol/l; ε — coeficientul molar de extincție, l/mol·cm; L — grosimea stratului absorbant, cm.

Dacă a reprezintă concentrația inițială a I_2 în apă (mol/l), b — concentrația inițială a KI în apă (mol/l), iar x — concentrația ionului I_3^- (mol/l) în amestecul aflat la echilibru, atunci constanta de echilibru K_c se poate scrie astfel:

$$K_c = x / (a - x) (b - x) \quad (I.365)$$

și se poate reformula în modul următor:

$$\frac{1}{x} + \frac{x}{a \cdot b} = \frac{1}{a} + \left(1 + \frac{1}{a \cdot K_c}\right) \frac{1}{b} \quad (I.366)$$

Ținând seama de ecuația (I.364), ecuația (I.366) devine:

$$\frac{L}{D} + \frac{D}{a \cdot b \cdot L \cdot \varepsilon^2} = \frac{1}{a \cdot \varepsilon} + \left(\frac{1}{\varepsilon} + \frac{1}{\varepsilon \cdot a \cdot K_c}\right) \frac{1}{b} \quad (I.367)$$

Valoarea coeficientului molar de extincție ε este însă foarte mare ($\cong 3 \cdot 10^4$), astfel încât termenul $D/a \cdot b \cdot L \cdot \varepsilon^2$ se poate neglija în comparație cu L/D și din ecuația (I.367) rezultă:

$$\frac{L}{D} = \frac{1}{a \cdot \varepsilon} + \left(\frac{1}{\varepsilon} + \frac{1}{\varepsilon \cdot a \cdot K_c}\right) \frac{1}{b} \quad (I.368)$$

Relația (I.368) reprezintă ecuația unei drepte în coordonatele $(L/D) - (1/b)$ (figura I.86) astfel încât, măsurând experimental densitatea optică la soluții ce conțin aceleași cantități de I_2 ($a = \text{const}$), dar cantități variabile de KI (b variabil), panta dreptei obținute este egală cu:

$$\text{tg } \alpha = \left(\frac{1}{\varepsilon} + \frac{1}{\varepsilon \cdot a \cdot K_c}\right) \quad (I.369)$$

iar ordonata la origine este tocmai $(1/a \cdot \varepsilon)$. Dacă se cunoaște concentrația inițială a iodului molecular a , din ordonata la origine se obține valoarea ε , iar din ecuația (I.369) se calculează constanta

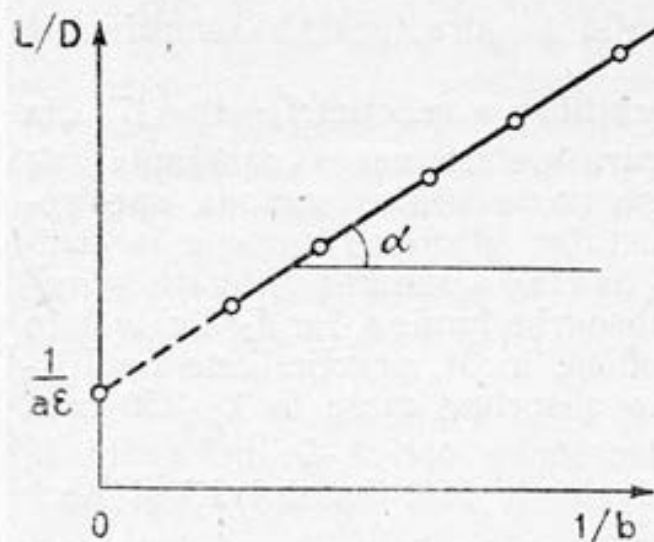


Fig. 1.86. Graficul pentru determinarea constantei de echilibru k_c

de echilibru K_c . Determinarea concentrației iodului în apă se poate face prin titrare cu tiosulfat de sodiu, dar această operație poate fi eliminată, dacă se ține seama de faptul că în ecuația (1.368) termenul $1/\varepsilon$ poate fi neglijat în comparație cu $(1/a \cdot \varepsilon \cdot K_c)$ și în acest caz ecuația se simplifică la forma:

$$\frac{L}{D} = \frac{1}{a \cdot \varepsilon} + \frac{1}{a \cdot \varepsilon \cdot K_c} \cdot \frac{1}{b} \quad (1.370)$$

Conform acestei ecuații, din tăietura de ordonată se obține $(1/a \cdot \varepsilon)$, iar din panta drepte se va obține constanta de echilibru K_c :

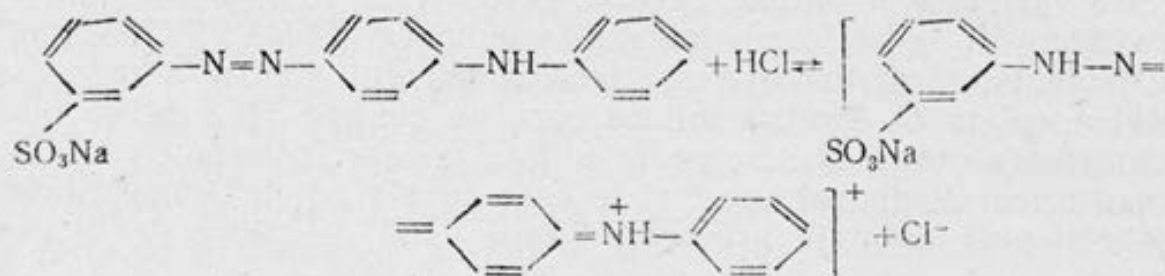
$$K_c = 1/\varepsilon \cdot a \cdot \operatorname{tg} \alpha \quad (1.371)$$

Îără a mai fi nevoie de cunoașterea explicită a valorii concentrației a .

Experimental se vor prepara o soluție saturată de I_2 în apă și o soluție de KI de concentrația $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l. În baloane de 25 cm^3 se introduc aceeași cantitate de soluție apoasă de I_2 (cca 10 cm^3) și cantități variate de soluție apoasă de KI (variind între 1 cm^3 și 5 cm^3) și se va completa la semn cu apă distilată. După realizarea echilibrului se vor măsura densitățile optice D ale soluțiilor, utilizând cuve de sticlă de grosime egală cu 1 cm și o sursă de lumină din care se selectează $\lambda = 350 \text{ nm}$, la temperatura ambiantă. Aparatul spectral poate fi un SPEKOL, FEK sau orice alt spectrofotometru ce permite măsurarea extincției la $\lambda = 350 \text{ nm}$.

Studiul spectrofotometric al reacției de transformare
a indicatorului galben de metanil
în mediu acid. Determinarea valorilor
 K_c , $\Delta G_{r,T}^0$, ΔH_r^0 , și ΔS_r^0

Reacția de transformare a indicatorului galben de metanil se va studia în mediu acid care corespunde echilibrului:



scris simplificat astfel:



Constanta de echilibru a acestei reacții se poate scrie în funcție de concentrațiile participanților la reacție, în loc de activitățile lor, dacă se lucrează cu soluții diluate, astfel încât:

$$K_c = c_{\text{IH}^+} / c_{\text{I}} \cdot c_{\text{H}^+} \quad (\text{I.373})$$

unde prin c sunt notate concentrațiile molare în momentul atingerii echilibrului. Valorile acestor concentrații se pot determina spectrofotometric. Densitatea optică D a unei soluții ce conține cele două forme ale indicatorului va fi exprimată prin ecuația:

$$D = \varepsilon_{\text{IH}^+} \cdot c_{\text{IH}^+} \cdot L + \varepsilon_{\text{I}} \cdot c_{\text{I}} \cdot L \quad (\text{I.374})$$

unde: $\varepsilon_{\text{IH}^+}$ și ε_{I} — coeficienții molari de extincție pentru formele IH^+ și I ; c_{IH^+} și c_{I} — concentrațiile molare ale celor două specii; L — grosimea stratului absorbant. Dacă prin $c_{0\text{I}}$ se notează concentrația totală a colorantului, atunci:

$$c_{0\text{I}} = c_{\text{IH}^+} + c_{\text{I}} \quad (\text{I.375})$$

Din ecuațiile (I.374 și I.375) rezultă:

$$D = L [\varepsilon_{\text{IH}^+} \cdot c_{\text{IH}^+} + \varepsilon_{\text{I}} (c_{0\text{I}} - c_{\text{IH}^+})] \quad (\text{I.376})$$

și dacă se notează cu $D_0 = \varepsilon_{\text{I}} \cdot c_{0\text{I}} \cdot L$ densitatea optică a soluției neutre (care conține numai forma bazică a colorantului), rezultă:

$$D - D_0 = L (\varepsilon_{\text{IH}^+} - \varepsilon_{\text{I}}) \cdot c_{\text{IH}^+} \quad (\text{I.377})$$

Expresia constantei de echilibru K_c se poate rescrie acum, ținând seama de ecuațiile (I.375) și (I.377), sub forma:

$$K_c = \frac{c_{\text{IH}^+}}{(c_{0\text{I}} - c_{\text{IH}^+}) \cdot c_{\text{H}^+}} = \frac{(D - D_0) / L (\varepsilon_{\text{IH}^+} - \varepsilon_{\text{I}})}{[c_{0\text{I}} - (D - D_0) / L (\varepsilon_{\text{IH}^+} - \varepsilon_{\text{I}})] c_{\text{H}^+}} \quad (\text{I.378})$$

După rearanjarea termenilor, ecuația (I.378) devine:

$$\frac{(D-D_o)}{c_{01} \cdot c_{H^+}} = K_c \cdot L [\varepsilon_{IH^+} - \varepsilon_I] c_{01} - K_c \frac{(D-D_o)}{c_{01}} \quad (I.379)$$

ceea ce reprezintă ecuația unei drepte în coordonatele $(D-D_o)/c_{01} \cdot c_{H^+}$ și $(D-D_o)/c_{01}$. Panta acestei drepte reprezintă tocmai constanta de echilibru K_c la temperatura de lucru.

Experimental se procedează la prepararea a cinci soluții în care concentrația indicatorului este de $4,5 \cdot 10^{-5}$ mol/l, iar concentrația HCl este variabilă și anume $2 \cdot 10^{-2}$; $1 \cdot 10^{-2}$; $7,5 \cdot 10^{-3}$; $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l și zero. Soluțiile se pretermostatează la temperatura de 25°C și apoi se introduc pe rând în cuva spectrofotometrului pentru a măsura densitatea optică D . Pentru soluția care nu conține HCl se va obține densitatea optică D_o . Se poate utiliza un spectrofotometru Pulfrich sau orice alt aparat spectral în care cuvele pot fi termostatate cu ajutorul unei mantale prin care circulă apă de răcire de la un termostat.

Pe baza datelor experimentale se obține $(D-D_o)$ pentru diversele soluții de concentrație c_{H^+} și cunoscând concentrația totală a indicatorului c_{01} , se calculează raportul $(D-D_o)/c_{01} \cdot c_{H^+}$ care se reprezintă grafic în funcție de $(D-D_o)/c_{01}$. Din panta dreptei se obține valoarea constantei de echilibru K_c la temperatura de 25°C .

Prin determinarea extincțiilor soluțiilor, la temperaturile de 30°C ; 40°C și 50°C , se vor obține valorile K_c la aceste temperaturi. Pentru o temperatură dată t , $^\circ\text{C}$, datele experimentale se prezintă într-un tabel de forma dată mai jos.

$$t = \dots^\circ\text{C};$$

$$c_{\bullet} = \dots \text{mol/l.}$$

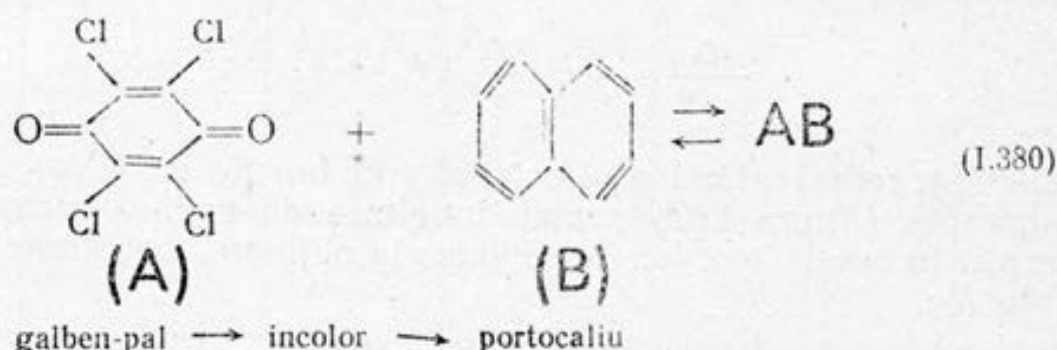
Nr. probei	c_{H^+} , mol/l	D	$\frac{(D-D_o)}{c_{01}}$	$\frac{D-D_o}{c_{01} \cdot c_{H^+}}$	K_c	$\Delta G_{r,T}^0$
1						
2						
.						
.						
.						

Cunoscând valorile K_c la o temperatură dată, conform ecuației (I.334), se poate calcula energia Gibbs standard de reacție la această temperatură. Pentru aflarea entalpiei standard de reacție, conform ecuației (I.336), se va reprezenta grafic $\ln K_c$ în funcție de $1/T$ și se determină panta dreptei obținute. Din valorile $\Delta G_{r,T}^0$ și $\Delta H_{r,T}^0$ se calculează entropia standard de reacție ΔS_r^0 ca valoarea medie pe domeniul de temperatură studiat.

Determinarea constantei de instabilitate a unui complex format dintre cloranil și naftalină în mediu de CCl_4

Se va studia echilibrul chimic în soluție de CCl_4 , corespunzător formării unui complex molecular, de compoziție molară 1 : 1, dintre cloranil și naftalină, utilizând metoda spectrofotometrică.

Într-un solvent inert (de exemplu CCl_4) prin reacția dintre cloranil (A) și naftalină (B) se formează complexul molecular AB care are proprietăți absorbante diferite de cele ale reactanților: în timp ce cloranilul este slab colorat în galben în soluție, iar naftalina este incoloră, complexul format este de culoare portocalie și absoarbe puternic în domeniul vizibil al spectrului. Reacția de echilibru este următoarea:

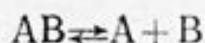


Constanta de echilibru a reacției de formare a complexului K_c (constanta de stabilitate) este dată de expresia:

$$K_c = x / (a - x) \cdot (b - x) \quad (\text{I.381})$$

unde: a — concentrația inițială a cloranilului, mol/l; b — concentrația inițială a naftalinei; x — concentrația complexului în amestecul aflat la echilibru.

În mod obișnuit o substanță complexă se caracterizează prin valoarea constantei sale de instabilitate K_{inst} , care reprezintă constanta de disociere a complexului dat:



și este de fapt tocmai valoarea inversă a constantei de echilibru K_c . Deci:

$$K_{\text{inst}} = 1 / K_c \quad (\text{I.382})$$

Dacă se alege concentrația inițială a naftalinei mult mai mare decât a cloranilului ($b \gg a$), atunci absorbția în vizibil a cloranilu-

lui rămas necomplexat la echilibru $(a-x)$ va fi, practic, neglijabilă. Valoarea cantității x devine neglijabilă față de b și astfel constanta de echilibru K_c se simplifică corespunzător:

$$K_c = x / (a-x) \cdot b \quad (I.383)$$

Densitatea optică D măsurată în vizibil pentru amestecul de reacție aflat la echilibru, se datorează, practic, doar absorbției complexului A B, astfel încât legea Lambert-Beer se va scrie sub forma:

$$D = \varepsilon \cdot x \cdot L \quad (I.384)$$

unde ε este coeficientul molar de extincție la lungimea de undă utilizată; L — grosimea stratului absorbant (lățimea cuvei).

Înlocuind valoarea lui x în funcție de densitatea optică D în ecuația constantei de echilibru, rezultă:

$$K_c = \frac{D/\varepsilon \cdot L}{(a - D/\varepsilon \cdot L) \cdot b} \quad (I.385)$$

Relația (I.385) se poate restructura sub forma unei expresii liniare:

$$\frac{D}{a \cdot b} = -K_c \frac{D}{a} + K_c \cdot \varepsilon \cdot L \quad (I.386)$$

astfel că, reprezentând grafic (D/ab) în funcție de (D/a) , se obține o dreaptă (figura I.87) pentru lungimea de undă λ aleasă. Panta dreptei în aceste coordonate conduce la obținerea constantei de echilibru K_c :

$$\operatorname{tg} \alpha = -K_c \quad (I.387)$$

iar ordonata la origine este egală cu $K_c \cdot \varepsilon \cdot L$ astfel încât, dacă se cunoaște grosimea cuvei L , se poate calcula extincția molară ε .

Experimental se prepară soluții în CCl_4 de cloranil de diverse concentrații a și, de asemenea, soluții de naftalină de concentrații diferite b care se amestecă conform tabelului alăturat:

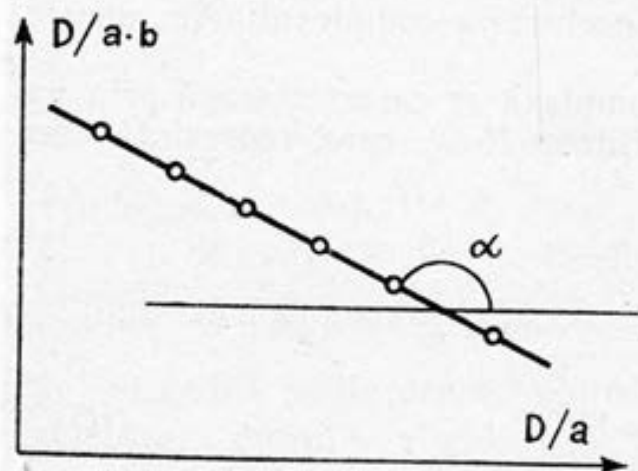


Fig. I.87. Graficul pentru determinarea constantei de echilibru

Amestecul	a, mol/l	b, mol/l
1	$3 \cdot 10^{-3}$	0,15
2	$4 \cdot 10^{-3}$	0,30
3	$5 \cdot 10^{-3}$	0,50

Se determină extincțiile acestor soluții la diferite lungimi de undă, λ (cuprinse între 480 și 600 nm) cu un spectrofotometru adecvat (Pulfrich, Specol etc.), utilizând cuve cu aceeași grosime (1 cm), temperatura fiind cea a mediului ambiant. Ca referință pentru soluțiile în CCl_4 , la etalonarea aparatului, se utilizează CCl_4 în stare pură.

Datele experimentale se pot centraliza într-un tabel structurat ca cel prezentat mai jos.

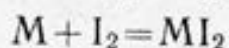
Nr. det.	λ , nm	Soluția 1					Soluția 2	Soluția 3	K_c
		a	b	D	$D/a \cdot b$	D/a	
1	480								
2	.								
3	.								
4	.								
5	.								
6	600								

Se reprezintă grafic $D/a \cdot b$ în funcție de D/a pentru fiecare lungime de undă utilizată și din panta dreptelor obținute se calculează valoarea K_c la diversele valori λ . Valoarea medie K_c se determină ca medie numerică a valorilor K_c obținute pentru diverse lungimi de undă.

Constanta de instabilitate a complexului AB, K_{inst} , se va calcula cu ecuația (I.382). Stabilitatea complexului este cu atât mai mare, cu cât valoarea K_{inst} este mai mică.

B.1. SUGESTII PENTRU ALTE LUCRĂRI

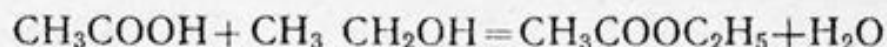
a) Se poate studia complexarea iodului (I_2) cu mesitlenă (M) în soluție utilizând un solvent inert (CCl_4):



determinând dependența de concentrație a unei benzi de absorbție în spectrul soluției.

b) Constanta de disociere a roșului de metil se poate obține determinând spectrul de absorbție al roșului de metil în soluții acide și bazice.

c) Determinarea constantei de echilibru pentru reacția:



care decurge în soluție apoasă, în prezența HCl drept catalizator, se poate face utilizând metoda chimică de titrare cu NaOH.

C. Echilibrul chimic în sisteme eterogene

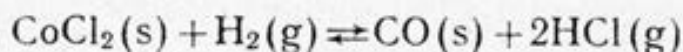
Lucrarea 6

Determinarea constantei de echilibru și a entalpiei de reacție pentru procesul de reducere a $\text{CoCl}_2(\text{s})$ cu $\text{H}_2(\text{g})$

Se va studia reacția de reducere a $\text{CoCl}_2(\text{s})$ cu $\text{H}_2(\text{g})$, la $P = 1$ atm și temperaturi cuprinse între 280°C și 380°C , utilizând metoda dinamică de determinare a concentrațiilor la echilibru.

Aspecte teoretice

Reacția de echilibru:



se va caracteriza printr-o constantă de echilibru specifică echilibrului chimic eterogen solid—gaz la presiuni mici (vezi ecuația 1.351) și deci va fi exprimată doar prin concentrațiile substanțelor gazoase participante la reacție:

$$K_a \cong K_p = P_{\text{HCl}}^2 / P_{\text{H}_2} = (X_{\text{HCl}}^2 / X_{\text{H}_2}) P = (c_{\text{HCl}}^2 / c_{\text{H}_2}) RT \quad (1.388)$$

unde: X — fracțiile molare; c — concentrațiile molare; P — presiunea totală a amestecului de gaze aflat la echilibru; T — temperatura de lucru.

Deoarece pentru această reacție variația numărului de moli este egală cu unitatea ($\sum \nu_i = 1$):

$$K_p = K_X \cdot P = K_c \cdot (RT) \quad (1.389)$$

iar dacă se lucrează la presiune atmosferică ($P = 1$ atm), rezultă că:

$$K_p = K_X = X_{\text{HCl}}^2 / X_{\text{H}_2} \quad (1.390)$$

Concentrațiile de echilibru se pot determina prin metoda dinamică, care constă în faptul că substanțele gazoase participante la reacție sunt antrenate (cu un gaz inert ori cu unul dintre gazele participante la reacție) în afara mediului de reacție, unde sunt dozate cantitativ.

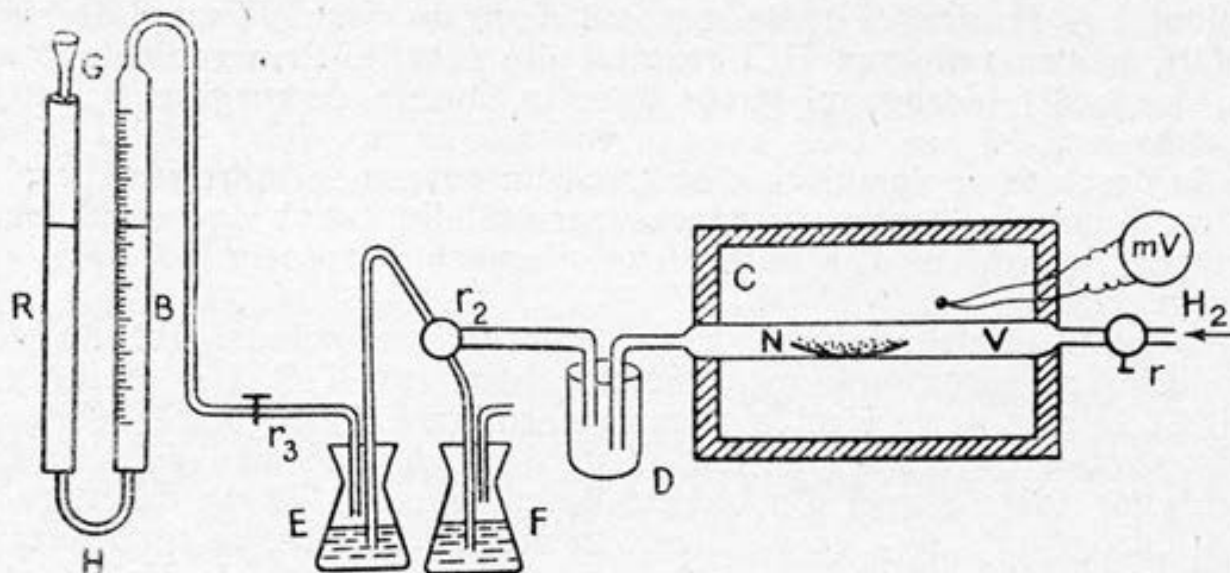


Fig. 1.88. Instalație pentru studiul reacției $\text{CoCl}_2(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g})$

Dar aceste valori ale concentrațiilor, obținute prin metoda dinamică, depind de viteza de antrenare și pentru a se obține valorile concentrațiilor de echilibru, necesare calculării constantei de echilibru, se vor extrapola concentrațiile unui component, determinate la diferite viteze de antrenare, la viteza de curgere zero.

Dacă se determină valorile constantei de echilibru la mai multe temperaturi T și se reprezintă grafic $\ln K_p$ în funcție de $1/T$, conform ecuației (I.336), din panta dreptei obținute se va calcula valoarea medie a entalpiei standard de reacție pe domeniul dat de temperatură. În cazul în care se cunosc doar două valori pentru K_p , atunci se poate utiliza ecuația (I.337) pentru calculul mărimii ΔH_r° .

Din valoarea K_p pentru o temperatură dată T se poate calcula $\Delta G_{r,T}^\circ$. Cunoscând $\Delta G_{r,T}^\circ$ și ΔH_r° , se poate determina ΔS_r° .

Aparatură și mod de lucru

Reacția are loc în vasul V , plasat în cuptorul C (figura 1.88). În nacela N se află CoCl_2 solidă, care a fost deshidratată prin menținerea sa în etuvă la 130°C . Hidrogenul se introduce prin orificiul r_1 de la o butelie de hidrogen, cu reductor de presiune adecvat, sau de la un aparat Kipp. În acest ultim caz se iau precauții pentru reținerea HCl antrenat (prin utilizarea unui vas spălător ce conține soluție de NaOH), a urmelor de oxigen (prin utilizarea unui tub de sticlă în care se găsește o sită de cupru adusă la incandescență), a urmelor de apă (prin utilizarea unui tub umplut cu CaCl_2). Cuptorul electric C este încălzit electric controlat și este prevăzut cu un termoelement legat la un milivoltmetru. Gazele ce ies din tubul de reacție V , după traversarea vasului tampon D , trec prin

robinetul r_2 (cu trei căi), fie în vasul E , fie în vasul F , umplute cu NaOH, pentru reținerea HCl rezultat din reacție. Prin robinetul r_3 (cu două căi) hidrogenul gazos trece în biureta de curgere B , sau în atmosferă.

Se deschide robinetul r_1 și se trece un curent de hidrogen, timp de cinci minute, pentru evacuarea aerului din tubul de reacție și evitarea, în acest mod, a formării unui amestec exploziv hidrogen—oxigen.

Circuitul electric de încălzire a cuptorului se închide, fixându-se condițiile ce corespund unei anumite temperaturi T (de exemplu 280°C) la care se va efectua prima determinare. Se reglează debitul hidrogenului la cca 10 ml/min, ceea ce corespunde unei denivelări corespunzătoare a apei din biureta de culegere B . Viteza de curgere a hidrogenului v_{H_2} , se stabilește în modul următor: se realizează legătura cu fiola E (care conține soluție concentrată de NaOH și fenolftaleină) pentru a reține HCl format în reacție, astfel încât în biureta de culegere a gazului B va trece numai hidrogenul. Nivelul apei din biureta B se aduce la diviziunea zero, cu ajutorul pâlniei G , atașată la un tub flexibil H . Se închide apoi comunicația cu atmosfera, realizată prin robinetul r_3 , și se cronometrează timpul τ_{H_2} , în care se formează un volum anume (de exemplu 15 ml) de H_2 prin dezlocuirea apei aflate în biuretă. Presiunea se menține constantă, la valoarea presiunii atmosferice, cu o pâlnie de nivel prin care se egalează permanent nivelul apei din biuretă cu cel din ramura R .

Se vor efectua două experiențe similare pentru determinarea vitezei de curgere a hidrogenului, valoarea notată fiind media celor două determinări.

Pentru determinarea vitezei de curgere a HCl, v_{HCl} se deschide robinetul r_2 astfel încât hidrogenul să se evacueze în atmosferă și se stabilește comunicația gazelor de reacție cu vasul F , ce conține o soluție de NaOH de concentrație strict cunoscută (de exemplu 25 ml soluție NaOH $n/40$) și în care se va reține HCl rezultat din reacție; hidrogenul se evacuează printr-un tub ce trece prin dopul vasului F și care face legătura cu atmosfera. Măsurând timpul în care se va culege o anumită cantitate de HCl, τ_{HCl} , se va calcula viteza v_{HCl} , cantitatea de HCl reținută în vas fiind obținută prin titrare cu NaOH. Și în acest caz se fac, cel puțin, două determinări, viteza de curgere a HCl obținându-se ca o valoare medie.

La aceeași temperatură T_1 se repetă operațiile de mai sus, stabilind alte viteze de curgere a hidrogenului de la robinetul r_1 (cca cinci viteze), pentru a putea extrapola apoi valorile concentrațiilor la viteză nulă. Temperatura cuptorului se ridică la o temperatură T_2 , mai mare decât T_1 cu cca 20°C , prin reglarea corespunzătoare a parametrilor circuitului de încălzire electrică și se repetă determinările, utilizând aceeași metodică de lucru ca la temperatura T_1 . Se fac determinări similare la alte temperaturi T_2 , T_3 , ... până la atingerea valorii de 380°C . După ultima determinare se întrerupe curentul electric, lăsând cuptorul să se răcească sub un debit

mic de hidrogen, apoi se închide comunicarea tubului de reacție cu atmosfera.

Se citesc temperatura camerei t , °C, și presiunea atmosferică P și se ia din tabele presiunea de vapori a apei la această temperatură; suma dintre presiunea de vapori a apei și presiunea hidrogenului cules egalează valoarea presiunii atmosferice.

Calculule și interpretarea rezultatelor

Pentru calcularea constantei de echilibru la temperatura de reacție sunt necesare concentrațiile HCl și H_2 la echilibru, la această temperatură. Pentru aceasta se vor calcula mai întâi concentrațiile la diverse viteze de curgere a gazelor și apoi se vor extrapola valorile la viteză nulă, corespunzătoare stării de echilibru. Frațiile molare ale H_2 și HCl în stare de gaz, la o viteză dată de curgere a gazelor, vor fi:

$$X_{H_2} = v_{H_2} / (v_{H_2} + v_{HCl}) \text{ și } X_{HCl} = v_{HCl} / (v_{HCl} + v_{H_2}) \quad (I.391)$$

unde prin v s-au notat vitezele de curgere.

Viteza de curgere a hidrogenului se poate afla din volumul de hidrogen V_{H_2} , cules în biuretă în timpul τ_{H_2} (corectat pentru presiunea atmosferică P și temperatura ambiantă t) și timpul τ_{H_2} , necesar pentru culegerea acestui volum.

$$v_{H_2} = V_{H_2} (P - P_{H_2O}) / \tau_{H_2} \cdot P \quad (I.392)$$

unde P_{H_2O} este presiunea de vapori a apei la temperatura ambiantă t . Viteza de curgere a HCl la temperatura t și presiunea P se va calcula pe baza numărului de moli de HCl cules în vasul ce conține o anumită cantitate (riguros măsurată) de NaOH de concentrație cunoscută. Astfel, dacă n_{HCl} reprezintă numărul de moli de HCl rezultat din reacție și cules în vasul cu soluție de NaOH, la o anumită viteză de antrenare, atunci volumul de HCl se va calcula din legea gazelor perfecte:

$$V_{HCl} = n_{HCl} \cdot RT / P \quad (I.393)$$

unde: P este presiunea atmosferică; T — temperatura ambiantă, K. Viteza de curgere a HCl se va obține acum cunoscând și timpul de culegere a HCl:

$$v_{HCl} = V_{HCl} / \tau_{HCl} \quad (I.394)$$

Se pot determina deci valorile fracțiilor molare ale celor două gaze în amestec, la diverse viteze de curgere a gazelor. Din extrapolarea curbelor obținute în coordonatele fracție molară—viteză totală de antrenare, pentru viteză nulă, se vor obține tocmai valorile caracteristice echilibrului (figura I.89). Valoarea constantei de echilibru, la temperatura de reacție T_1 , se va calcula, conform ecuației sale de definiție (I.390), utilizând fracțiile molare obținute pentru viteza de antrenare zero.

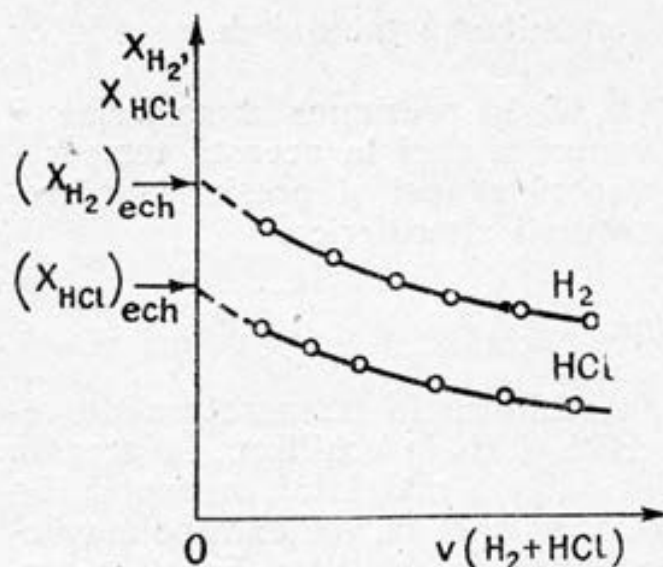


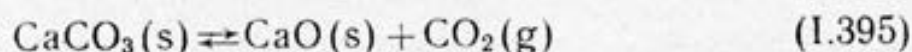
Fig. 1.89. Determinarea concentrației de echilibru

Cunoscând valoarea K_p la temperatura T_1 , se calculează ΔG_r^0 la această temperatură. Se procedează în mod similar pentru determinarea constantei de echilibru și a energiei Gibbs de reacție la celelalte temperaturi (T_2, T_3, \dots) și se reprezintă grafic $\ln K_p$ în funcție de $1/T$. Din panta dreptei obținute se calculează valoarea medie a efectului termic standard ΔH_r^0 . Din $\Delta G_{r,T}^0$ și ΔH_r^0 se calculează ΔS_r^0 .

Notă: Dacă în reprezentarea $\ln K_p - 1/T$ nu se obține o dreaptă, ci o curbă, atunci se poate calcula entalpia standard de reacție, la o temperatură dată T , ducând tangenta la curbă la această valoare a temperaturii $\Delta H_{r,T}^0$; din valorile $\Delta G_{r,T}^0$ și $\Delta H_{r,T}^0$ se poate calcula apoi mărimea entropiei standard de reacție $\Delta S_{r,T}^0$, la temperatura T .

C.1. SUGESTII PENTRU ALTE LUCRĂRI

Se poate studia reacția de echilibru în mediu eterogen solid/gaz corespunzătoare descompunerii termice a $\text{CaCO}_3(\text{s})$:



cu deosebită importanță pentru optimizarea bilanțului termic la fabricarea varului și cimentului. În acest caz:

$$K_a = K_p = P_{\text{CO}_2} \quad (1.396)$$

adică experimentul se reduce la măsurarea presiunii de disociere a $\text{CaCO}_3(\text{s})$, prin utilizarea unui manometru cu mercur.

BIBLIOGRAFIE

1. *Murgulescu I. G., Vălcu R.* Introducere în chimie fizică. Termodinamică chimică. Vol. III. București, 1982.
2. *Shoemaker David P., Garland Carl W.* Experiments in Physical Chemistry. New-York, 1967.
3. *Technique of organic Chemistry.* /Editor Arnold Weissberger. New-York, 1959. Vol. 1. Partea I. P. 523—655.
4. *Garr Paul D.* Thermoanalytical Methods of Investigation. New-York; London, 1965.
5. *Wilson J. W.; Newcombe R. J., Denaro A. R. Rickett R. M. W.* Experiments in Physical Chemistry. Ed. 2. New-York, 1968.
6. *Daniels Farrington, Mathews Joseph Howard, Williams John Warren, Bender Paul, Alberty A. Robert.* Ed. a 6-a. New-York; Toronto; London, 1962.
7. *Vălcu R. și colab.* Lucrări practice de termodinamică chimică. Multiplicat Universitatea București, 1972.
8. *Vasile C., Călugăru Elena, Stoleriu A., Sabliovschi Mihaela, Mihai El.* Comportarea termică a polimerilor. București, 1980.
9. *Ionescu Gh., Aelenei Nicolae, Tarhon Ana, Mihai Elena.* Lucrări practice de chimie fizică. Multiplicat Institutul Politehnic Iași, 1978.
10. *Beldie Camelia, Onu Ana.* Lucrări practice de termodinamică chimică. Multiplicat Institutul Politehnic Iași, 1976.
11. *Beldie Camelia, Ionescu Gh., Onu Ana.* Chimie fizică (I), Multiplicat Institutul Politehnic Iași, 1987.
12. *Atkins P. W.* Physical Chemistry. Ed. a 4-a. Oxford, 1990.
13. *Praktikum po fiziceskoi himii* /Pod red. N. K. Vorobiova, M., 1975.
14. *Lupu Liliana, Grigorescu Fl., Lupu Ligia.* Analiza instrumentală în metalurgie și construcții de mașini. București, 1986.
15. *Todor Dumitru N.* Analiza termică a mineralelor. București, 1972.
16. *Praktikum po fiziceskoi himii* /Pod red. I.V. Kudreașova M., 1986.
17. *Onu Ana, Beldie Camelia.* Termodinamica chimică. Aplicații numerice. Iași, 1987.

CINETICĂ CHIMICĂ ȘI CATALIZĂ

Capitolul II.1

NOȚIUNI TEORETICE

Obiectul de studiu al cineticii chimice îl constituie reacțiile chimice. Cinetica este o parte componentă a chimiei fizice, care e consacrată studierii desfășurării în timp a reacțiilor chimice după un anumit mecanism.

Obiectivele principale ale cineticii chimice sunt următoarele:

1. Studiarea legităților de desfășurare a reacției chimice în funcție de condițiile experimentale (concentrația reactanților, temperatură etc.) și stabilirea ecuației matematice care redă această dependență.

2. Stabilirea mecanismelor de reacție (detectarea și studiarea compușilor intermediari, evidențierea etapelor elementare, care au loc în sistemul cercetat și stabilirea ordinii în care ele se realizează).

3. Determinarea constantelor de viteză ale reacțiilor (etapelor) elementare (reacțiilor simple).

4. Studiarea și stabilirea legăturii dintre structura substanțelor și capacitatea de a reacționa.

Catalizei (omogene, eterogene și enzimatic), care de obicei accelerează viteza de reacție, îi aparține un rol important în obținerea substanțelor chimice cu valoare practică, economică, în existența materiei vii. Toate problemele catalizei (inclusiv problema alegerii catalizatorilor) se reduc la problemele fundamentale ale cineticii chimice, adică la stabilirea reacțiilor chimice elementare care stau la baza unui proces global și găsirea legii desfășurării în timp a acesteia. Prin aceasta se explică că cataliza se studiază împreună cu cinetica chimică (se consideră că cinetica chimică include ca un caz particular cataliza).

II.1.1. Viteza de reacție

Studiul cinetic include măsurarea (înregistrarea) schimbului în timp a concentrației (sau a proprietății fizice corespunzătoare) a unui reactant sau produs de reacție prin folosirea de diferite metode chimice sau fizico-chimice (titrimetrică, spectrofotometrică, volumetrică, conductometrică ș. m. a.). Rezultatele experimentale se prezintă grafic în formă de **curbe cinetice** de transformare a substanțelor inițiale sau de obținere a produșilor. Deci curba cinetică este graficul care oglindește schimbul concentrației reactanților sau produșilor în timp. De obicei, curba cinetică se prezintă în coordonatele: concentrație (sau a proprietății fizice corespunzătoare)—timp.

În baza rezultatelor experimentale, prezentate, de regulă, sub formă de curbă cinetică, se determină viteza de reacție.

Prin viteza de reacție se înțelege modificarea cantității de substanță (a oricărui reactant sau produs) în unitatea de timp, în unitatea de volum (în sisteme chimice omogene: soluții lichide și gazoase) sau pe unitatea de suprafață (sau unitatea de masă) în unitatea de timp (pentru sisteme eterogene). Deci pentru un sistem chimic omogen:

$$\bar{v} = \pm \frac{1}{V} \frac{n_2 - n_1}{t_2 - t_1} \quad (\text{II.1}^*)$$

unde: n_2 și n_1 — numărul de moli de substanță (reactant sau produs) către timpul t_2 și, corespunzător, t_1 ; V — volumul amestecului de reacție. Sau:

$$\bar{v} = \pm \frac{1}{V} \frac{dn}{dt} \quad (\text{II.2})$$

Când volumul de reacție este constant, pentru un sistem închis (nu are loc schimb de masă cu exteriorul):

$$\bar{v} = \pm \frac{d}{dt} \left(\frac{n}{V} \right) = \pm \frac{dC}{dt} \quad (\text{II.3})$$

sau

$$\bar{v} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t} = \pm \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} \quad (\text{II.4})$$

unde C reprezintă concentrația substanței (reactantului sau produ-

* Deoarece valoarea numerică a vitezei de reacție, de obicei, se schimbă în timpul reacției (fiindcă se schimbă concentrațiile reactanților și produșilor în timp), expresia (II.1)* redă viteza medie de reacție \bar{v} în intervalul de timp $t_2 - t_1$. Semnul minus se introduce când viteza de reacție se determină pe baza descreșterii cantității unuia din reactanți, deoarece diferența $n_2 - n_1$ în acest caz este o valoare negativă, iar viteza de reacție totdeauna este o mărime pozitivă.

sului de reacție). Expresia (II.3), când dt este valoare destul de mică ($dt \rightarrow 0$), redă viteza reală de reacție în momentul considerat.

$$v = \pm \left(\frac{dC}{dt} \right)_v \quad (II.5)$$

Din (II.3) — (II.5) rezultă dimensiunile vitezei de reacție [concentrație]. [timp] $^{-1}$ (de obicei mol/l·s). Pentru un sistem închis eterogen

$$v = \pm \frac{1}{S} \frac{dn}{dt} \quad (II.6)$$

unde S este suprafața de contact a reactanților sau

$$v = \pm \frac{1}{G} \frac{dn}{dt} \quad (II.7)$$

unde G este masa unuia din reactanți.

Viteza de reacție poate fi evaluată prin metode chimice și fizico-chimice. Metoda chimică este bazată pe determinarea cantității de substanță transformată prin titrare directă sau inversă, iar pentru calculul vitezei se aplică relația (II.4), figura II.1.

La întrebuițarea metodelor fizico-chimice, viteza se determină ca rezultat al măsurărilor schimbului în timp a:

1. densității optice. În acest caz se determină schimbul densității optice a soluției (cauzat la transformarea unui reactant sau produs) la o anumită lungime de undă (de obicei egală cu λ_{\max} a substanței care se analizează), iar viteza de reacție:

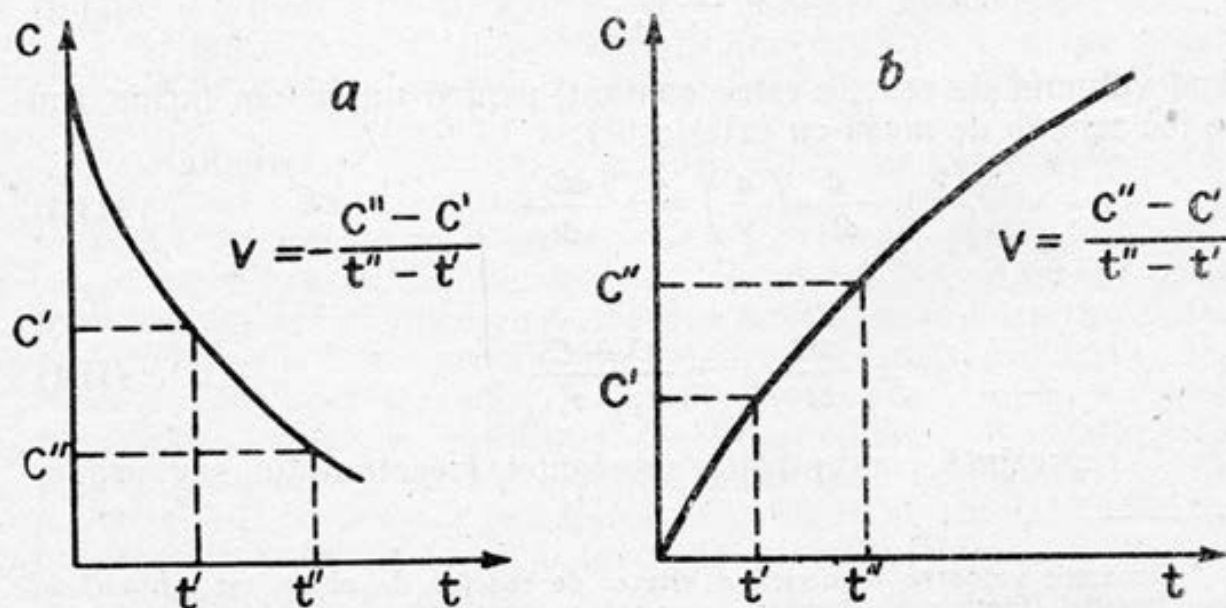


Fig. II.1. Determinarea grafică a vitezei medii de reacție în baza curbei cinetice care reprezintă: *a* — descreșterea concentrației unuia din reactanți; *b* — creșterea concentrației unuia din produși

$$v = \pm \frac{\Delta D}{\Delta t \cdot \varepsilon \cdot l} \quad (\text{mol/l} \cdot \text{s}) \quad (\text{II.8})$$

unde: ΔD — schimbul densității optice în intervalul de timp Δt , s;
 ε — coeficientul de extincție, l/mol·cm; l — grosimea stratului, cm.

2. volumului de gaz când în urma reacției se elimină o substanță gazoasă:

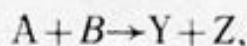
$$v = \frac{\Delta V}{\Delta t K V_r} \quad (\text{mol/l} \cdot \text{s}) \quad (\text{II.9})$$

unde: ΔV — volumul de gaz, cm³, care se elimină în timpul reacției în intervalul de timp Δt , s; K — coeficientul egal cu 24,5 (se introduce pentru exprimarea volumului de gaz eliminat la condiții normale); V_r — volumul amestecului de reacție (cm³).

Viteza de reacție se determină de asemenea prin măsurarea presiunii, electroconductibilității, unghiului de rotație al planului de polarizare (vezi tabelul II.1) etc.

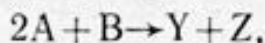
II.1.2. Legea acțiunii maselor

La reacțiile simple, viteza de reacție este direct proporțională cu produsul concentrațiilor reactanților. Această dependență, care exprimă legătura dintre viteza de reacție și concentrația reactanților, oglindește legea acțiunii maselor (legea fundamentală din cinetica chimică). De exemplu, pentru reacția:



$$v = k C_A C_B$$

În cazul când la reacție iau parte diferite cantități de substanță:



$$v = k C_A C_A C_B = k C_A^2 C_B$$

În forma generală pentru reacții simple (în cazul când ceilalți parametri, care influențează viteza: temperatura, mediul etc., sunt constanți) legea acțiunii maselor se reprezintă prin următoarea expresie:

$$v = k \prod_{i=1}^m C_i^{v_i} \quad (\text{II.10})$$

unde: m — numărul total al reactanților; v_i — coeficientul stoechiometric corespunzător.

Coeficientul de proporționalitate k se numește constantă de vi-

teză sau viteză specifică (deoarece $k=v$, când produsul concentrațiilor este egal cu unitatea).

La reacțiile complexe (de asemenea pentru cazul celorlalți parametri constanți):

$$v = k \prod_{i=1}^m C_i^{n_i} \quad (II.11)$$

Această expresie diferă de (II.10), deoarece valorile n_i , de obicei, nu coincid cu coeficienții stoechiometrici ν_i . Mărimea n_i (pentru reacțiile simple ν_i) poartă denumirea de ordin parțial de reacție și poate căpăta diferite valori (pozitive, negative, întregi sau fracționare). Ecuațiile (II.10) și (II.11), care redau dependența vitezei de reacție de concentrația reactanților, se mai numesc ecuații cinetice ale procesului chimic.

II.1.3. Ordinul de reacție și molecularitatea

Din (II.10), (II.11) rezultă că puterea la care intervine concentrația reactantului în expresia ce exprimă legea acțiunii maselor (legea vitezei sau ecuația cinetică a procesului chimic) se numește ordin parțial de reacție în raport cu substanța dată. Suma tuturor ordinelor parțiale din ecuațiile (II.11), (II.10) reprezintă ordinul global de reacție — n (cu sens empiric):

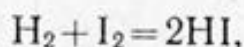
$$n = \sum n_i \quad (II.12)$$

sau

$$n = \sum \nu_i \quad (II.13)$$

(pentru reacții simple).

De exemplu, pentru reacția de formare a acidului iodhidric din elemente (reacție simplă)



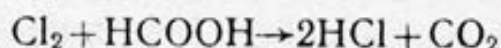
$$v = k C_{\text{H}_2} C_{\text{I}_2}$$

sau

$$v = k [\text{H}_2] [\text{I}_2]$$

Ordinul parțial de reacție în raport cu $[\text{H}_2]$, cât și cu $[\text{I}_2]$ este unit. Deci $n = 1 + 1 = 2$ (ordinul global este doi).

Pentru reacții complexe ecuația cinetică a procesului chimic poate fi asemănătoare cu (II.11), iar uneori este o expresie mai complicată. De exemplu, reacția Cl_2 cu acidul formic



este o reacție complexă (decurge ca o reacție în lanț), însă viteza de reacție se supune legii:

$$v = k [\text{Cl}_2] [\text{HCOOH}]$$

(ecuația se aseamănă cu (II.11)).

În cazul interacțiunii Br_2 cu H_2 (la formarea acidului bromhidric la 573 K), care este, de asemenea, o reacție complexă,

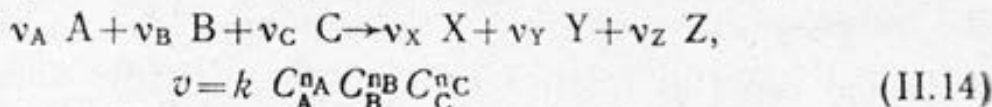
$$v = k \frac{[\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{3/2}}{[\text{Br}_2] + k' [\text{HBr}]}$$

(deosebirea de (II.11) este evidentă).

Ecuația cinetică a procesului chimic se stabilește pe cale experimentală ca rezultat al studiului dependenței vitezei de reacție de concentrația fiecărui reactant și determinării ordinului parțial corespunzător.

Deci pentru stabilirea ordinului global de reacție este necesar a determina mai întâi ordinele parțiale de reacție.

De exemplu, când la reacție iau parte trei substanțe:



Pentru determinarea ordinului de reacție poate fi aplicată **metoda de izolare a lui Ostwald**. Reacția se efectuează inițial în prezența unui exces mare de substanțe B și C. În așa caz:

$$v = - \frac{dC_A}{dt} = k' C_A^{n_A} \quad (\text{II.15})$$

unde $k' = k C_B^{n_B} C_C^{n_C}$

sau

$$\lg v = \lg k' + n_A \lg C_A \quad (\text{II.16})$$

Deci studiind dependența vitezei de reacție de concentrația substanței A prin metoda grafică ($\lg v = f(\lg C_A)$, figura II.2), se determină ordinul parțial de reacție n_A ($n_A = \lg \alpha$). Tot așa, folosind exces de substanțe A și C (sau A și B), se determină n_B (n_C). Astfel se stabilește ordinul global de reacție — $n = n_A + n_B + n_C$.

Să analizăm mai detaliat metoda de determinare a ordinului parțial de reacție, bazată pe folosirea ecuației cinetice a procesului chimic (**metoda lui van't Hoff**). Viteza de reacție pentru două concentrații inițiale diferite de substanță A va fi:

$$- \left(\frac{dC_A}{dt} \right)_I = k C_{A_1}^{n_A} \quad (\text{II.17})$$

și

$$- \left(\frac{dC_A}{dt} \right)_{II} = k C_{A_2}^{n_A} \quad (\text{II.18})$$

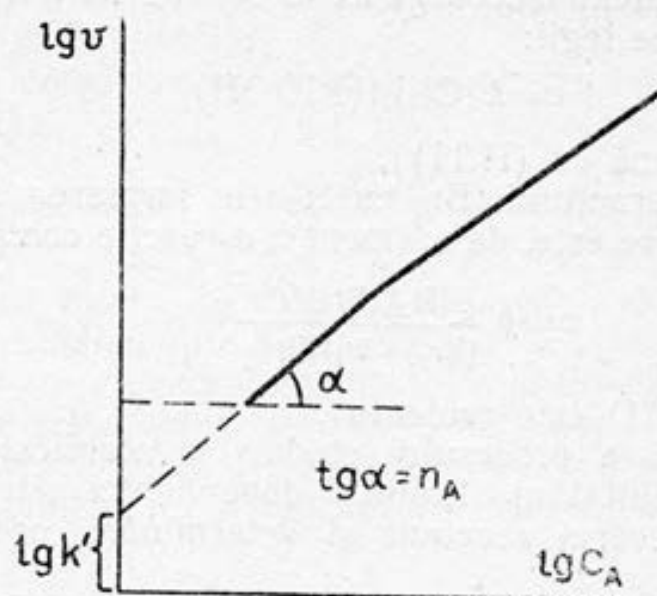


Fig. II.2. Reprezentarea grafică a ecuației (II.16)

Luând raportul relației (II.17) către (II.18), după logaritmare, se obține ecuația cu ajutorul căreia se determină ordinul parțial de reacție

$$n_A = \frac{\lg \left(\frac{dC_A}{dt} \right)_I - \lg \left(\frac{dC_A}{dt} \right)_{II}}{\lg C_{A_1} - \lg C_{A_2}} \quad (\text{II.19})$$

sau

$$n_A = \frac{\lg \left(\frac{\Delta C_A}{\Delta t} \right)_I - \lg \left(\frac{\Delta C_A}{\Delta t} \right)_{II}}{\lg C_{A_1} - \lg C_{A_2}} \quad (\text{II.20})$$

Variantele grafice ale metodei lui van't Hoff sunt bazate pe folosirea ecuației $v = kC^n$ în formă logaritmică:

$$\lg v = \lg k + n \lg C \quad (\text{II.21})$$

Mai întâi se determină viteza de reacție, folosind diferite concentrații inițiale de substanță, figura II.3, *a* (sau diferite intervale de timp, figura II.3, *b*), iar apoi din graficul

$$\lg v = f(\lg C)$$

se determină ordinul de reacție ($n = \operatorname{tg} \alpha$).

Când în reacție iau parte mai multe substanțe, se folosește metoda de izolare a lui Ostwald.

Alte metode de determinare a ordinului de reacție sunt prezentate mai jos (vezi pag. 290).

Molecularitatea reacției oglindește numărul de molecule care iau parte simultan în reacție.

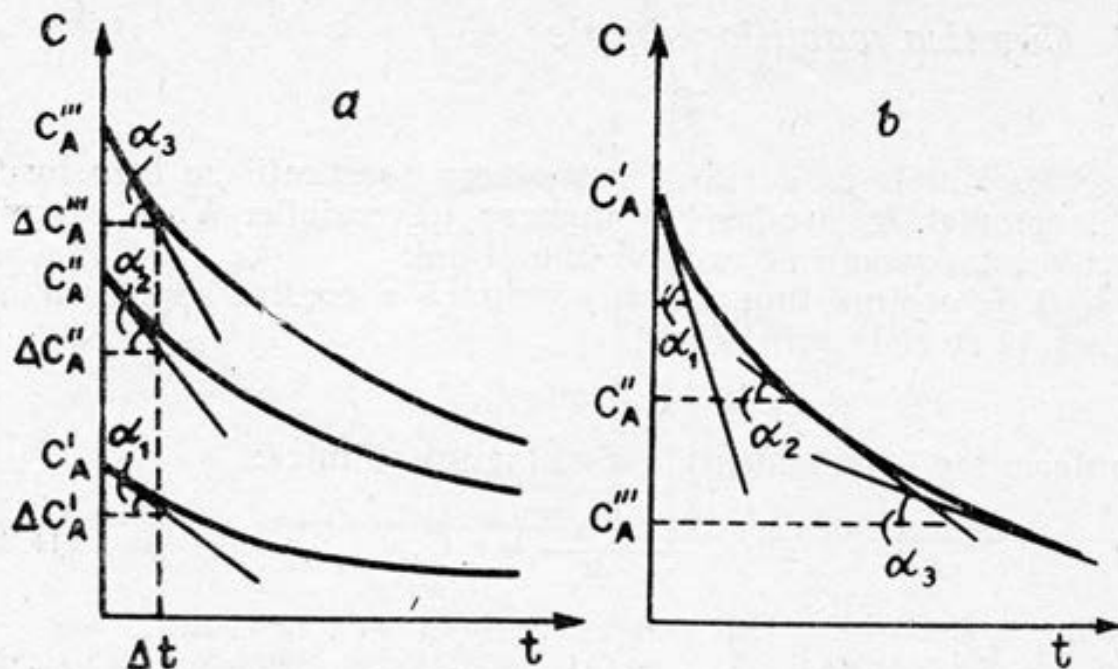


Fig. 11.3. Determinarea grafică a vitezei de reacție utilizând diferite concentrații inițiale de reactant (a) sau diferite intervale de timp (b) pentru aceeași concentrație a reactantului

Molecularitatea (pentru reacții simple) reprezintă numărul moleculelor care iau parte la reacție în concordanță cu ecuația stoichiometrică.

Se deosebesc reacții monomoleculare, bimoleculare și trimoleculare.

Reacțiile chimice se numesc:

monomoleculare	când actul chimic elementar al reacției include transformarea unei molecule;
bimoleculare	când interacționează simultan două specii de molecule sau două molecule identice;
trimoleculare	când interacționează simultan trei molecule identice sau diferite.

De menționat că molecularitatea redă mecanismul reacției chimice elementare, iar ordinul de reacție reflectă dependența formal cinetică a vitezei de reacție de concentrația reactanților (pentru ceilalți parametri constanți). Molecularitatea reacției coincide cu ordinul de reacție numai la reacții simple. Pentru caracteristica reacțiilor complexe se folosește noțiunea de ordin de reacție, care, spre deosebire de molecularitate, poate fi determinat din date experimentale.

II.1.4. Cinetica reacțiilor simple

Reacțiile simple la desfășurarea cărora reactanții se transformă, practic, complet în produși se numesc ireversibile. Vom examina cinetica acestor reacții de ordinul unu și doi.

Reacții de ordinul unu. Ecuația chimică a acestor reacții în formă generală se redă prin schema



dar conform legii fundamentale din cinetica chimică:

$$v = - \frac{dC_A}{dt} = k C_A \quad (\text{II.22})$$

sau

$$v = - \frac{d[A]}{dt} = k [A] \quad (\text{II.23})$$

Să notăm cu a concentrația inițială C_A^0 a reactantului, iar cu x cantitatea transformată în timpul t . Atunci la timpul t concentrația substanței nereacționate va fi:

$$C_A = [A] = a - x \quad (\text{II.24})$$

Introducând (II.24) în ecuația (II.22), se obține:

$$- \frac{d(a-x)}{dt} = k (a-x) \quad (\text{II.25})$$

sau

$$\frac{dx}{dt} = k (a-x) \quad (\text{II.26})$$

La integrarea ecuației (II.26) se obține:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \quad (\text{II.27})$$

sau

$$k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{a}{a-x} \quad (\text{II.28})$$

Din (II.27) se deduc ecuațiile pentru determinarea concentrației substanței nereacționate:

$$a-x = ae^{-kt} \quad (\text{II.29})$$

și cantități de substanță transformată:

$$x = a (1 - e^{-kt}) \quad (\text{II.30})$$

Reprezentarea grafică a schimbului acestor valori în timp (figura II.4) demonstrează existența unui punct de intersecție. Deci, la timpul τ ,

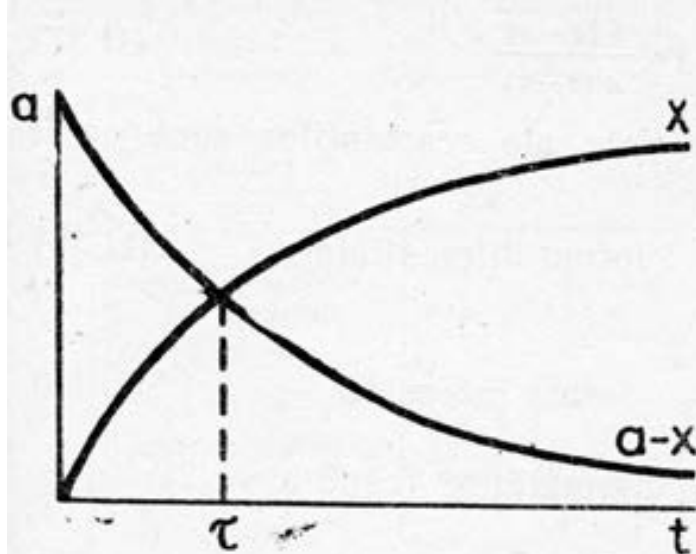


Fig. 11.4. Dependența concentrației reactantului (substanței nereacționate $a-x$) și produsului de reacție x de timp pentru reacțiile ireversibile de ordinul unu

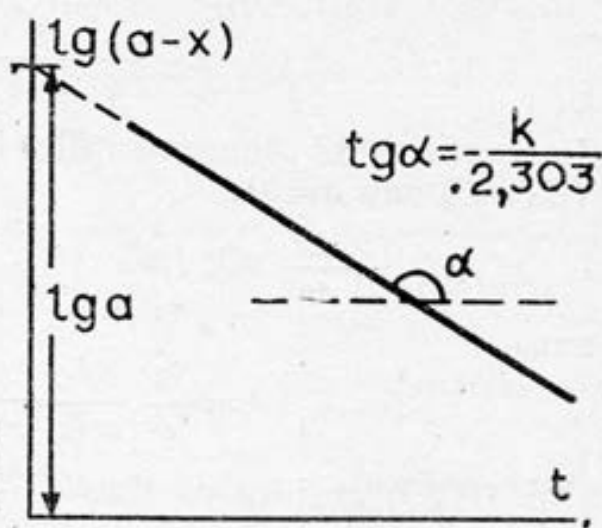


Fig. 11.5. Dependența $\lg(a-x)$ de timp la o reacție de ordinul unu

$$a-x=x \quad (11.31)$$

sau

$$x = \frac{a}{2} \quad (11.32)$$

Concentrația substanței inițiale se reduce la jumătate. Valoarea τ redă timpul de înjumătățire.

Din (11.31) rezultă:

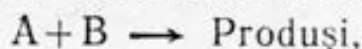
$$ae^{-kt} = a(1 - e^{-kt}) \quad (11.33)$$

și, respectiv:

$$\tau = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,69}{k} \quad (11.34)$$

Deci timpul de înjumătățire la reacțiile de ordinul unu nu este influențat de concentrația reactantului.

Reacții de ordinul doi. Considerând schema de reacție



și însemnând cu a și b concentrațiile inițiale ale reactanților, iar cu x cea transformată până la timpul t (aceeași pentru ambii reactanți), viteza de reacție (în formă diferențială) poate fi exprimată prin ecuația:

$$v = - \frac{d(a-x)}{dt} = k(a-x) \cdot (b-x) \quad (11.35)$$

sau

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x) \quad (11.36)$$

Expresia integrală corespunzătoare va fi:

$$k = \frac{1}{t} \frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad (\text{II.37})$$

În cazul când concentrațiile inițiale ale reactanților sunt egale ($C_A = C_B$ sau $a = b$):

$$\frac{dx}{dt} = k (a-x)^2 \quad \text{forma diferențială} \quad (\text{II.38})$$

sau

$$k = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)} \quad \text{forma integrală} \quad (\text{II.39})$$

Din (II.39) rezultă că timpul de înjumătățire (când $x = a/2$):

$$\tau = \frac{1}{ka}$$

Timpul de înjumătățire la reacțiile de ordinul doi se află în raport invers cu concentrația reactantului.

Din ecuațiile (II.27), (II.37), (II.39) rezultă că pentru stabilirea constantelor de viteză la reacțiile de ordinele doi și unu este necesar a cunoaște concentrațiile inițiale ale reactanților și valoarea lui x la diferite intervale de timp, care se determină experimental.

Pe cale grafică constanta de viteză la reacții de ordinul unu poate fi determinată utilizând ecuația (II.28) sub forma:

$$\lg(a-x) = \lg a - \frac{k}{2,303} t \quad (\text{II.40})$$

(vezi figura II.5).

În același fel se determină constanta de viteză, când concentrația este reprezentată prin diverși parametri proporționali ei, care se măsoară la desfășurarea reacției corespunzătoare (tabelul II.1).

În cazul reacțiilor de ordinul doi la determinarea valorii constantei de viteză prin metoda grafică se utilizează ecuația:

$$\lg \frac{a-x}{b-x} = \lg \frac{a}{b} + 0,434 (a-b) kt \quad (\text{II.41})$$

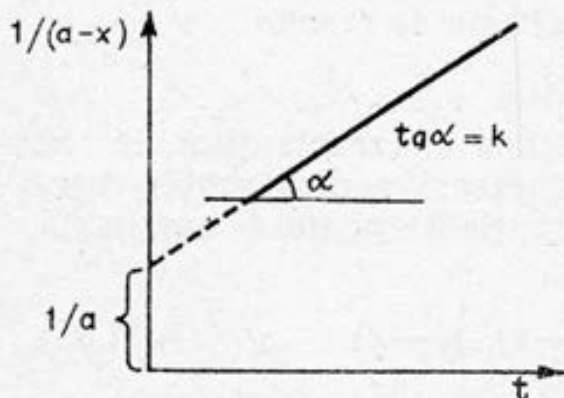


Fig. II.6. Dependenta $1/(a-x)$ de timp la o reacție de ordinul doi (când $a=b$)

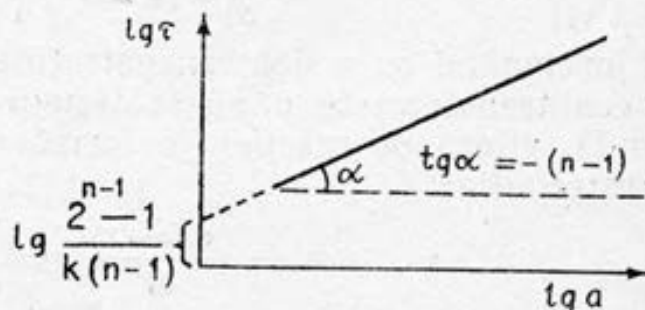


Fig. II.7. Determinarea grafică a ordinului de reacție în baza dependenței logaritmice a timpului de înjumătățire de $\lg a$ (vezi ecuația (II.44))

Tabelul 11.1. Ecuații pentru determinarea constantei de viteză la diferite reacții de ordinul unu.

Nr.	Mărimea care se măsoară	k	t	Exemple când se folosesc asemenea expresii
1	Unghiul de rotație al planului de polarizare	$\frac{2,303}{t} \lg \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty}$	$\frac{2,303}{k} \lg (\alpha_0 - \alpha_\infty) - \frac{2,303}{k} \lg (\alpha_t - \alpha_\infty)$	1. Inversia zahărului 2. Mutarotația glucozei
2	Electroconductibilitatea	$\frac{2,303}{t} \lg \frac{\kappa_\infty - \kappa_0}{\kappa_\infty - \kappa_t}$ sau $\frac{2,303}{t} \lg \frac{\frac{1}{R_\infty} - \frac{1}{R_0}}{\frac{1}{R_\infty} - \frac{1}{R_t}}$	$\frac{2,303}{k} \lg (\kappa_\infty - \kappa_0) - \frac{2,303}{k} \lg (\kappa_\infty - \kappa_t)$ $\frac{2,303}{k} \lg \left(\frac{1}{R_\infty} - \frac{1}{R_0} \right) - \frac{2,303}{k} \lg \left(\frac{1}{R_\infty} - \frac{1}{R_t} \right)$	1. Descompunerea ureei 2. Hidratarea anhidridei acetice
3	Volumul	$\frac{2,303}{t} \lg \frac{V_\infty}{V_\infty - V_t}$	$\frac{2,303}{k} \lg V_\infty - \frac{2,303}{k} \lg (V_\infty - V_t)$	Descompunerea catalitică eterogenă a peroxidului de hidrogen
4	Densitatea optică	$\frac{2,303}{t} \lg \frac{A_\infty - A_0}{A_\infty - A_t}$ $\frac{2,303}{t} \lg \frac{A_0}{A_t}$	$\frac{2,303}{k} \lg (A_\infty - A_0) - \frac{2,303}{k} \lg (A_\infty - A_t)$ $\frac{2,303}{k} \lg A_0 - \frac{2,303}{k} \lg A_t$	Hidratarea ionilor de cobalt complexați 1. Descompunerea: a) $\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ b) murexidului în mediu acid 2. Reacția ionilor OH^- cu verde de malahit
5	Presiunea	$\frac{2,303}{t} \lg \frac{P_\infty - P_0}{P_\infty - P_t}$	$\frac{2,303}{k} \lg (P_\infty - P_0) - \frac{2,303}{k} \lg (P_\infty - P_t)$	Descompunerea: a) acetonei b) vaporilor de eter etilic

Indexul 0 indică valoarea inițială a mărimii corespunzătoare, t , la momentul t , ∞ după terminarea reacției.

sau când $a=b$

$$\frac{1}{a-x} = \frac{1}{a} + kt \quad (\text{II.42})$$

(vezi figura II.6)

Măsura constantelor de viteză este indicată în tabelul II.2.

Expresiile timpului de înjumătățire (tabelul II.2) pot fi utilizate la determinarea ordinului de reacție. De exemplu, din

$$\tau = \frac{1}{k(n-1)} \frac{2^{n-1}-1}{a^{(n-1)}} \quad (\text{II.43})$$

sub forma:

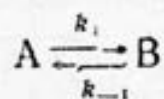
$$\lg \tau = \lg \frac{2^{n-1}-1}{k(n-1)} - (n-1) \lg a \quad (\text{II.44})$$

se determină ordinul reacției pe cale grafică (figura II.7). În acest caz $n = -\lg \alpha + 1$.

II.1.5. Cinetica reacțiilor complexe

Se consideră reacții complexe transformările chimice care decurg prin mai multe (minimum două) reacții elementare cu participarea aceluiași reactanți, produși sau produși intermediari.

Reacții opuse. Opuse (reversibile) se consideră reacțiile în care transformările se pot desfășura în ambele sensuri. Schematic astfel de reacții (de ordinul unu în ambele sensuri) pot fi reprezentate astfel:



Ecuatia vitezei globale în formă diferențială este redată de ecuația:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_{-1}(b+x) \quad (\text{II.45})$$

sau

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_{-1})(L-x) \quad (\text{II.46})$$

unde

$$L = \frac{k_1 a - k_{-1} b}{k_1 + k_{-1}}$$

După separarea variabilelor și integrare, din (II.46) se obține:

Ecuatii cinetice corespunzătoare diferitelor ordine de reacție, expresia timpului de înjumătățire și dimensiunile constantelor

Tabelul 11.2.

Ordinal de reacție	Ecuația cinetică*			Expresia timpului de înjumătățire	Dimensiunile constantelor	
	forma diferențială	forma integrală	forma liniarizată		forma generală	SI
0	$\frac{dx}{dt} = k_0$	$k_0 = \frac{x}{t}$	$a-x = a-k_0t$	$\tau = \frac{a}{2k_0}$	[conc] [timp] ⁻¹	mol/l·s
	sau $-\frac{dC}{dt} = k_0$	sau $k_0 = \frac{C_0-C}{t}$	sau $C = C_0 - k_0t$	sau $\tau = \frac{C_0}{2k_0}$		
1	$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)$	$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$	$\ln(a-x) = \ln a - k_1t$	$\tau = \frac{\ln 2}{k_1}$	[timp] ⁻¹	s ⁻¹
	sau $-\frac{dC}{dt} = k_1C$	sau $k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}$	sau $\ln C = \ln C_0 - k_1t$	sau $\tau = \frac{2,303 \lg 2}{k_1}$		
2	$\frac{a=b}{\frac{dx}{dt} = k_2(a-x)^2}$	$k_2 = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)}$	$\frac{1}{a-x} = \frac{1}{a} + k_2t$	$\tau = \frac{1}{k_2a}$	[conc] ⁻¹ [timp] ⁻¹	l/mol·s
	sau $-\frac{dC}{dt} = k_2C^2$	sau $k_2 = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right)$	sau $\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k_2t$	sau $\tau = \frac{1}{k_2C}$		

* Constantele sunt urmate de indicele corespunzător ordinului de reacție (astfel de însemnări se întâlnesc în manuale și sunt utilizate pe alocuri și în această carte).

$$k_1 + k_{-1} = \frac{1}{t} \ln \frac{k_1 a - k_{-1} b}{k_1 (a-x) - k_{-1} (b+x)} \quad (\text{II.47})$$

Considerând condițiile de echilibru $\left(\frac{dx}{dt} = 0\right)$, din (II.45) rezultă:

$$K_e = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{b+x_e}{a-x_e} \quad (\text{II.48})$$

Din suma $k_1 + k_{-1}$ (II.47) și raportul acestor constante (II.48) se obțin expresiile pentru calculul valorilor k_1 și k_{-1} :

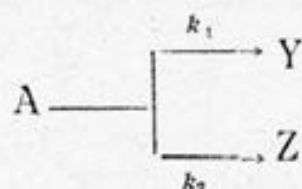
$$k_1 = \frac{K_e}{t(K_e - 1)} \ln \frac{K_e a - b}{K_e (a-x) - (b+x)} \quad (\text{II.49})$$

și

$$k_{-1} = \frac{1}{t(K_e + 1)} \ln \frac{K_e a - b}{K_e (a-x) - (b+x)} \quad (\text{II.50})$$

Reacții paralele. Paralele se consideră reacțiile în care o substanță reacționează simultan în mai multe direcții cu formarea mai multor produși.

Schema generală a reacției în cazul cel mai simplu (reacțiile paralele sunt de ordinul unu) poate fi redată astfel:



Viteza globală de reacție (viteza cu care se consumă reactantul A) este dată de expresia:

$$v = - \frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A + k_2 C_A = (k_1 + k_2) C_A \quad (\text{II.51})$$

sau

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a-x) + k_2 (a-x) = (k_1 + k_2) (a-x) \quad (\text{II.52})$$

Integrând (II.52), pentru suma constantelor se obține expresia:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \quad (\text{II.53})$$

Din raportul expresiilor vitezei reacțiilor paralele

$$\frac{dx_1}{dt} = k_1 (a-x) \quad (\text{II.54})$$

și

$$\frac{dx_2}{dt} = k_2 (a-x) \quad (\text{II.55})$$

rezultă:

$$\frac{dx_1}{dx_2} = \frac{k_1}{k_2} \quad (II.56)$$

sau

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{x_1}{x_2} \quad (II.57)$$

Din (II.53) și (II.57) se obține:

$$k_1 = \frac{x_1}{x} \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \quad (II.58)$$

și

$$k_2 = \frac{x_2}{x} \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \quad (II.59)$$

Deci pentru calcularea constantelor de viteză k_1 și k_2 se utilizează ecuațiile (II.58) și (II.59) după determinarea preliminară în mod experimental a valorilor x_1 , x_2 și $x = x_1 + x_2$ în dependență de timp.

Reacții succesive. Succesive (consecutive) se numesc reacțiile la care produșii nu se obțin direct din substanțele inițiale, dar prin formarea a unuia sau a mai multor compuși intermediari.

Cea mai simplă succesiune de reacții, la care participă numai două reacții de ordinul unu, poate fi reprezentată prin schema:



$$t=0 \quad a \quad 0 \quad 0$$

$$t \quad a-x \quad y \quad z$$

Variația concentrațiilor substanțelor A, B și C (sub fiecare substanță în (II.60) s-a notat concentrația ei inițială și la timpul t) cu timpul se redă prin expresiile:

$$a-x = ae^{-k_1 t} \quad (II.61)$$

$$y = a \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (II.62)$$

$$z = a \left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right) \quad (II.63)$$

Curbele $a-x$, y și z , funcții de timp ale unei succesiuni de două reacții de ordinul unu, sunt reprezentate în figura II.8.

Din (II.62), deoarece în poziția de maxim (când $t = t_{\max}$, figura II.8) $\frac{dy_{\max}}{dt} = 0$, se obține:

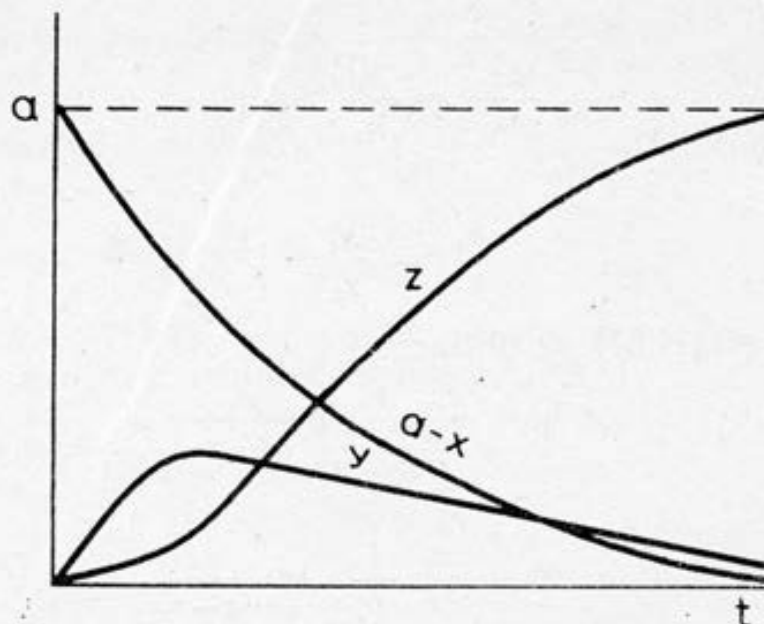


Fig. II.8. Curbele cinetice ale unei succesiuni de două reacții de ordinul unu de tipul: $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$

$$t_{\max} = \frac{\ln k_2/k_1}{k_2 - k_1} \quad (II.64)$$

a) Înlocuind în (II.62) t_{\max} — (II.64) —, se obține:

$$y_{\max} = a \frac{k_1}{k_2 - k_1} \left(e^{-\frac{k_1}{k_2 - k_1} \ln \frac{k_2}{k_1}} - e^{-\frac{k_2}{k_2 - k_1} \ln \frac{k_2}{k_1}} \right) \quad (II.65)$$

Deci valoarea y_{\max} depinde de raportul constantelor k_1 și k_2 (figura II.8).

Din datele reprezentate în figura II.9 rezultă că concentrația compusului intermediar y după un interval comparativ mic de timp (în dependență de k_2/k_1) atinge valoarea maximă, care rămâne, practic, neschimbată (staționară) într-un interval mare de timp în

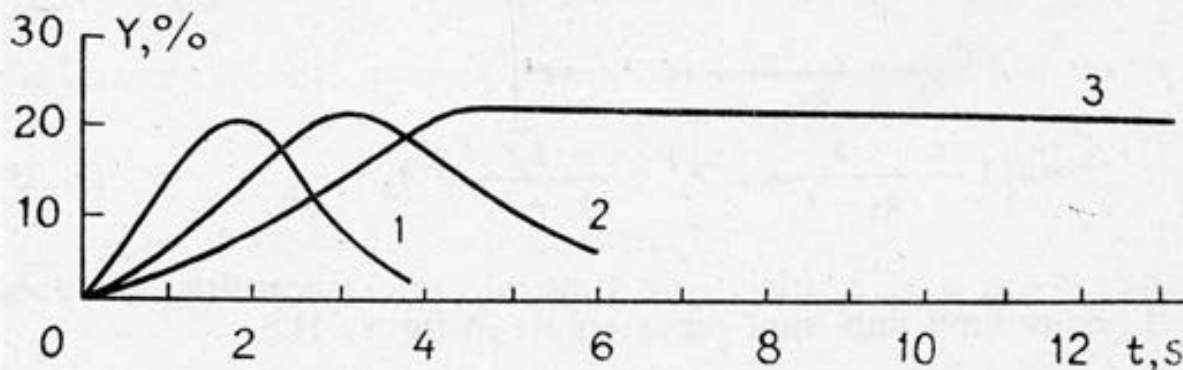


Fig. II.9. Variația concentrației compusului intermediar cu timpul pentru diferite valori ale constantelor k_1 și k_2 într-o succesiune de două reacții de ordinul unu de tipul: $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$

decursul reacției. Aceasta are loc, deoarece viteza de formare a substanței intermediare este egală cu viteza de transformare a ei în produs. Deci viteza rezultantă va fi:

$$\frac{dy}{dt} = 0 \quad (\text{II.66})$$

Concluziile aduse mai sus constituie baza unei metode importante de calcul al reacțiilor complexe, numită metoda stării staționare sau aproximația stării staționare.

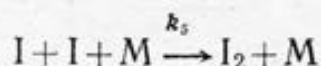
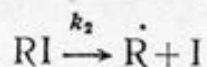
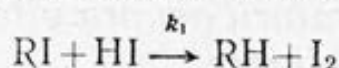
Metoda stării staționare

Esența metodei stării staționare (concentrațiilor staționare) constă în faptul că în sistemul de ecuații diferențiale, care descriu un proces chimic complicat, viteza de transformare a intermediarilor în condiții staționare se egalează cu zero și astfel se obțin un șir de expresii, prin rezolvarea cărora rezultă concentrațiile intermediarilor în funcție de concentrațiile substanțelor inițiale (sau a produșilor). Metoda se aplică, când toți intermediarii sunt substanțe relativ active, iar concentrația lor este cu mult mai mică decât a substanțelor inițiale și a produșilor. Metoda stării staționare servește la calculul vitezei de reacție dintr-un mecanism presupus (pentru a putea compara ecuația vitezei astfel dedusă cu cea găsită experimental. În cazul când aceste expresii coincid, se conchide că schema presupusă reflectă procesul real, care decurge în sistemul cercetat.

De exemplu, la reacția RI cu HI experimental s-a stabilit:

$$\left(\frac{d[I_2]}{dt} \right)_{\text{exp}} = \left\{ k_1 + \frac{k''}{[HI]_0} \right\} [RI] [HI] \quad (\text{II.67})$$

Pentru acest proces s-a propus următoarea schemă:



Conform schemei, ecuația vitezei se reprezintă astfel:

$$\left(\frac{d[I_2]}{dt} \right)_{\text{schema}} = k_1 [RH] [HI] - k_4 [\dot{R}] [I_2] + k_5 [I]^2 [M] \quad (\text{II.68})$$

Astfel ecuația include $[\dot{R}]$, care se determină aplicând metoda concentrațiilor staționare:

$$\frac{d[\dot{R}]}{dt} = k_2 [RI] - k_3 [\dot{R}] [HI] - k_4 [\dot{R}] [I_2] \quad (II.69)$$

și

$$\frac{d[I]}{dt} = k_2 [RI] + k_3 [\dot{R}] [HI] + k_4 [\dot{R}] [I_2] - 2k_5 [I]^2 [M] \quad (II.70)$$

Din condiția de staționaritate,

$$\frac{d[\dot{R}]}{dt} = 0, \quad \frac{d[I]}{dt} = 0$$

și din (II.69) se obține:

$$[\dot{R}] = \frac{k_2 [RI]}{k_3 [HI] + k_4 [I_2]} \quad (II.71)$$

La însumarea (II.70) cu (II.69) (când $[I]$ și $[\dot{R}]$ sunt staționare) se obține:

$$k_5 [I]^2 [M] = k_2 [RI] \quad (II.72)$$

Introducând în (II.68) valoarea $[\dot{R}]$ prin expresia (II.71), ținând cont de (II.72) și că $[HI] + [I_2] = [HI]_0$ cu admiterea $k_3 = k_4$, rezultă:

$$\left(\frac{d[I_2]}{dt} \right)_{\text{schema}} = \left\{ k_1 + \frac{k_2}{[HI]_0} \right\} [RI] [HI] \quad (II.73)$$

Datorită coincidenței depline a ecuației vitezei deduse (II.73) cu cea experimentală (II.67), se poate conchide că schema propusă oglindește procesul real, care decurge la interacțiunea RI cu HI.

II.1.6. Influența temperaturii asupra vitezei de reacție. Energia de activare

Regula lui van't Hoff. Experimental s-a stabilit că la mărirea temperaturii cu zece grade viteza de reacție crește de 2—4 ori (regula lui van't Hoff):

$$v_{T_2} = v_{T_1} j^{\frac{T_2 - T_1}{10}} \quad (II.74)$$

unde: v_{T_2} și v_{T_1} — vitezele de reacție la temperatura T_2 și, corespunzător, T_1 ; j — coeficient de temperatură, valorile căruia sunt 2—4. Deci

$$j = \frac{k_{T+10}}{k_T} \approx 3 \quad (II.75)$$

unde k_T și k_{T+10} sunt constantele de viteză la temperatura T și, corespunzător, $T+10$ sau

$$\lg (k_{T_2}/k_{T_1}) = \frac{\lg j}{10} (T_2 - T_1) \quad (\text{II.76})$$

Expresiile (II.74) și (II.75) pot fi utilizate la determinarea valorilor v_{T_2} (sau k_{T+10}), când se cunosc valorile v_{T_1} (sau k_T) și j (când valoarea exactă a coeficientului de temperatură nu se cunoaște, se utilizează $j \approx 3$). Din aceste expresii pentru v_{T_2} (sau k_{T+10}) se obțin valori aproximative, deoarece j scade, în general, o dată cu creșterea temperaturii.

Ecuatia lui Arrhenius. Mai exact variația constantei de viteză cu temperatura este redată de ecuația lui Arrhenius sub formele: empirică

$$\ln k = -\frac{B}{T} + C \quad (\text{II.77})$$

diferențială

$$d \ln k / dt = E_a / RT^2 \quad (\text{II.78})$$

integrală

$$\ln k = -E_a / RT + \ln A \quad (\text{II.79})$$

exponențială

$$k = A \cdot e^{-E_a / RT} \quad (\text{II.80})$$

unde: A — factor preexponențial (sau factor de frecvență); E_a — energia de activare; R — constanta generală a gazelor ($8,314 \text{ J/mol} \times \text{K}$).

Energia de activare este energia superioară nivelului mediu (excesul de energie), pe care trebuie s-o posede moleculele la temperatura dată, pentru a participa direct la reacția chimică (figura II.10).

Determinarea experimentală a energiei de activare

Experimental E_a se determină:

1) Prin metoda grafică. Expresia (II.79) este ecuația unei drepte. Dacă se cunoaște k la diferite temperaturi, prezentând grafic dependența $\lg k = f(1/T)$, se determină

$$\text{tg } \alpha = -\frac{E_a}{2,303R}$$

din care se deduce energia de activare (vezi figura II.11).

Metoda grafică permite a determina și valoarea coeficientului preexponențial A , deoarece, când $1/T = 0$ (la extrapolarea dreptei obținute către axa ordonatelor), din (II.79) rezultă că

$$\lg A = \lg k$$

(vezi figura II.11).

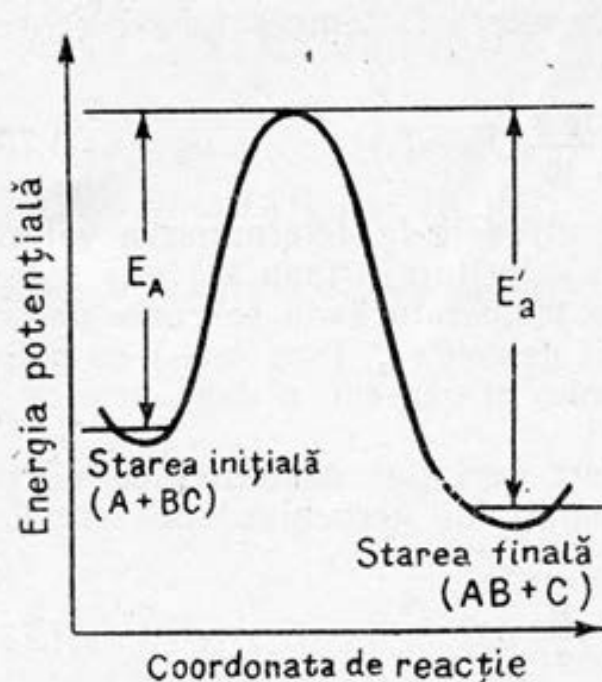


Fig. II.10. Variația energiei potențiale pentru reacția $A+BC \rightarrow AB+C$; E_A — energia de activare a reacției directe, iar E'_a — a reacției opuse

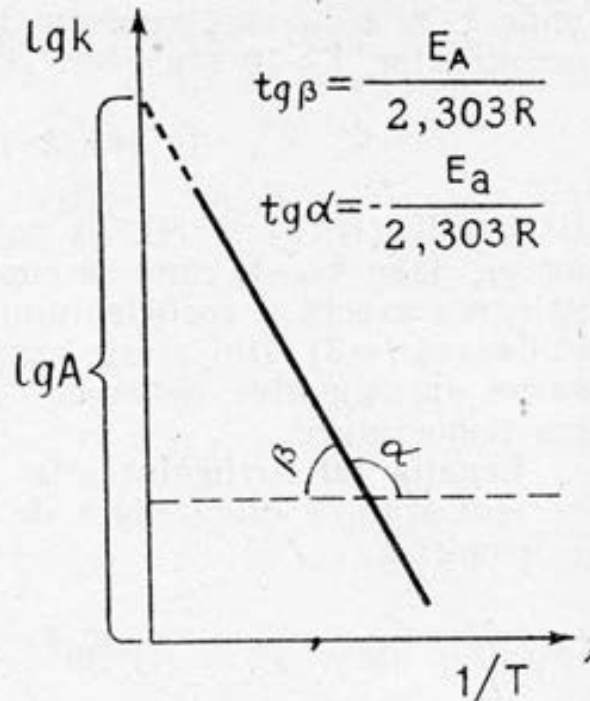


Fig. II.11. Influența temperaturii asupra constantei de viteză în coordonate $\lg k$ și $1/T$ (graficul Arrhenius)

2) Prin metoda analitică (de calcul). În acest caz se utilizează relația:

$$E_a = 2,303 R \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \lg \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} \quad (\text{II.81})$$

Deci, când se cunosc constantele de viteză la două temperaturi (k_{T_2} și k_{T_1}), se poate calcula valoarea E_a .

Din (II.81) rezultă că atunci când se cunosc E_a și k_{T_2} , se poate calcula valoarea k_{T_1} .

II.1.7. Noțiuni de teorii în cinetica chimică

În mod concis vom examina cele mai esențiale teorii cinetice ale reacțiilor chimice: teoria activării prin ciocnire și teoria stării de tranziție (teoria vitezelor absolute de reacție), exemplificând doar prin calculele corespunzătoare pentru reacțiile bimoleculare cu prezentarea formulelor de bază.

Bazată pe teoria cinetică a gazelor, teoria ciocnirilor încearcă să calculeze viteza de reacție (constanta de viteză) pornind de la premisa că formarea produșilor de reacție este precedată de apropierea în spațiu a moleculelor de reactanți (se admite existența ciocnirilor intermoleculare). Admițând că fiecare ciocnire conduce la reacție chimică, viteza de reacție poate fi calculată pornind de la numărul de ciocniri Z_{AB} ale moleculelor A și B în 1 cm³ pe secundă (când centrul uneia din molecule se află la o distanță nu mai mare de $r_A + r_B$ de centrul celeilalte, unde r_A și r_B prezintă raza moleculelor A și, corespunzător, B):

$$Z_{AB} = n_A n_B (r_A + r_B)^2 \left\{ \frac{8\pi k_B T}{\mu} \right\}^{1/2} \quad (II.82)$$

unde: n_A și n_B — numărul de molecule A și B în 1 cm³; k_B — constanta lui Boltzmann; $\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$ — masa redusă; m_A și m_B — masa moleculelor A și, corespunzător, B.

Suprapunând datele experimentale cu cele calculate în baza ecuației (II.82), s-a constatat că valoarea vitezei de reacție (constantei de viteză) experimentale este cu mult mai mică decât cea obținută pe cale teoretică. Existența diferenței extrem de mare dintre numărul de ciocniri și a celui de molecule transformate (vitezei de reacție), cât și a dependenței vitezei de reacție de temperatură a condus la ipoteza ciocnirilor active. Din esența acestei ipoteze rezultă că nu orice ciocnire între molecule (reactanți) conduce la o reacție chimică (majoritatea lor sunt ciocniri elastice, care schimbă doar direcția și viteza moleculelor, fără a le transforma în produși de reacție), ci numai acelea în care energia ciocnirii depășește (pentru un mol) o valoare critică, care reprezintă nu altceva decât energia de activare E . Numărul specific de ciocniri eficace Z_{AB}^* este dat de expresia:

$$Z_{AB}^* = Z_{AB} e^{-E/RT} \quad (II.83)$$

Numărul moleculelor care reacționează în așa caz este determinat de numărul ciocnirilor active Z_{AB}^* . Deci

$$-\frac{dn}{dt} = Z_{AB}^* = Z_{AB} e^{-E/RT} = n_A n_B (r_A + r_B)^2 \left\{ \frac{8\pi k_B T}{\mu} \right\}^{1/2} e^{-E/RT} \quad (II.84)$$

Pentru a trece la viteza de reacție mai trebuie de înlocuit valorile n_A și n_B , molec/cm³, din ecuația (II.84) în C_A și, corespunzător, C_B , mol/l, utilizând expresiile:

$$n_A = \frac{C_A N_A}{1000} \text{ și } n_B = \frac{C_B N_A}{1000} \quad (II.85)$$

unde N_A este numărul lui Avogadro. Atunci ecuația (II.84) ia forma:

$$v = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{N_A (r_A + r_B)^2}{1000} \left\{ \frac{8\pi k_B T}{\mu} \right\}^{1/2} e^{-E/RT} C_A C_B \quad (II.86)$$

Considerând legea vitezei pentru o reacție bimoleculară:

$$v = k_2 C_A C_B \quad (II.87)$$

din suprapunerea ecuațiilor (II.86) și (II.87) rezultă expresia pentru calculul constantei de viteză:

$$k_2 = \frac{N_A (r_A + r_B)^2}{1000} \cdot \left\{ \frac{8\pi k_B T}{\mu} \right\}^{1/2} e^{-E/RT} \text{ (mol/l} \cdot \text{s)} \quad (II.88)$$

Notând prin Z_0 expresia:

$$\frac{N_A (r_A + r_B)^2}{1000} \cdot \left\{ \frac{8\pi k_B T}{\mu} \right\}^{1/2} = Z_0 \quad (II.89)$$

ecuația (II.88) ia forma:

$$k_2 = Z_0 e^{-E/RT} \quad (II.90)$$

Valoarea Z_0 poate fi calculată prin ecuația (II.89), când se cunosc masele și diametrele efective ale reactanților. Ținând seama de ecuația lui Arrhenius (II.80), în conformitate cu teoria activării prin ciocnire, rezultă că și factorul preexponențial A este dat de expresia (II.89), deci $Z_0 = A_{\text{calc}}$. De aici decurg semnificarea moleculară și valoarea factorului preexponențial, care deci poate fi calculat utilizând ecuația (II.89).

La calculul constantei de viteză în baza ecuației (II.88) sau (II.90) frecvent se obțin valori mai mari decât cele experimentale (mai ales pentru reacțiile care decurg în soluții). Pentru a echilibra aceste valori, în expresiile (II.90), (II.88) se introduce un factor de corecție, numit factorul steric P , dat de raportul

$$P = \frac{A_{\text{exp}}}{A_{\text{calc}}} \quad (II.91)$$

sau

$$P = \frac{k_2^{\text{exp}}}{k_2^{\text{calc}}} \quad (II.92)$$

Factorul steric sugerează existența unor poziții ale particulelor în timpul ciocnirii favorabile desfășurării reacției chimice, explicate prin necesitatea apropierei în spațiu a legăturilor, respectiv a grupelor angajate în transformarea chimică. În general $P < 1$ și poate lua o gamă largă de valori, atingând până la 10^{-8} , și chiar sub această cifră.

Deci, în baza teoriei activării prin ciocnire, constanta de viteză (viteza) a unei reacții bimoleculare trebuie formulată astfel:

$$k_2 = P Z_{AB}^* = P Z_{AB} e^{-E/RT} \quad (II.93)$$

Valoarea activării prin ciocnire rezultă din următoarele fapte:
— a introdus în teoria cineticii chimice ideile utile despre ciocniri și energie de activare;

— a prezentat deducerea teoretică a expresiei pentru constanta de viteză (vezi, de exemplu, ecuația (II.90), care după formă coincide cu ecuația lui Arrhenius (II.80));

— a dat posibilitatea de a calcula constanta de viteză a multor reacții, utilizând valoarea energiei de activare determinată experimental (când se admite valoarea $P=1$).

Neajunsurile teoriei activării prin ciocnire sunt următoarele:

— nu oferă metoda pentru calculul teoretic al valorii energiei de activare;

— nu totdeauna explică natura factorului P și nu dă metoda pentru calculul teoretic al acestei valori (el se determină utilizând expresia (II.91) sau (II.92) prin suprapunerea datelor corespunzătoare experimentale și calculate);

— nu explică influența solventului, adaosului de gaze inerte și a altor factori asupra vitezei de reacție;

— nu ține seama de particularitățile moleculelor reactante, între care au loc ciocnirile; tuturor li se atribuie aceeași formă sferică.

Un șir din neajunsurile sus-numite sunt înlăturate de teoria stării de tranziție sau complexului activat (frecvent numită și teoria vitezelor absolute de reacție), elaborată și dezvoltată de Polanyi și Eyring (1935).

Teoria complexului activat (a stării de tranziție)

Baza teoriei complexului activat o constituie admiterea că la desfășurarea oricărei reacții chimice (de exemplu a unei reacții bimoleculare: $A+BC \rightarrow AB+C$) configurația inițială a atomilor ($A+BC$) trece în cea finală ($AB+C$) prin variația încontinuu a distanțelor interatomice (în cazul examinat r_{AB} și r_{BC} , când atomul A se apropie de molecula BC , parcurgând dreapta care unește atomii B și C). În decursul acestui proces inevitabil există o configurație intermediară, numită stare de tranziție sau complex activat, care scindează spontan cu formarea, de regulă, a produșilor de reacție (pentru cazul examinat starea de tranziție a celor trei atomi poate fi reprezentată astfel $A...B...C$ sau ABC^\ddagger — complex activat, unde simbolul \ddagger indică starea de tranziție). De menționat că complexul activat seamănă cu o moleculă obișnuită, dar este mai bogat în energie decât reactanții și produșii (posedă o energie maximă), de aceea el este foarte nestabil, are o viață foarte scurtă și nu poate fi izolat sau pus în evidență direct (el se scindează spontan, cu o viteză definită fie în produși de reacție, fie în componenți inițiali), însă configurația lui se poate determina prin calcul. Deci teoria stării de tranziție își concentrează atenția asupra configurației reactanților tocmai în momentul când ea trece în produșii de reacție. Anume această configurație, intermediară între

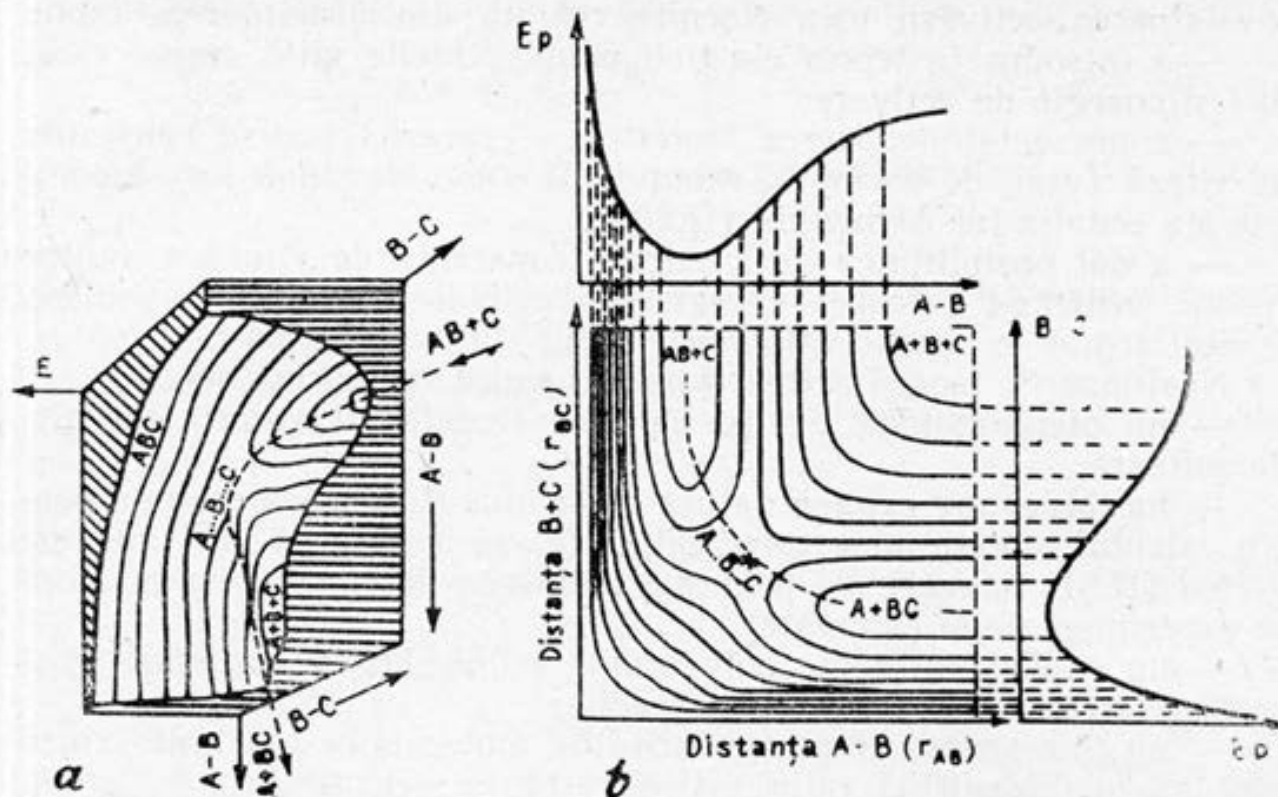


Fig. 11.12. Suprafața de energie potențială pentru reacția $A + BC \rightarrow AB + C$ (a); proiecția curbelor de nivel din a în planul A—B; B—C (b)

reactanți și produșii de reacție, este numită stare de tranziție (complex activat).

Variația energiei întregului sistem examinat (e vorba de reacția bimoleculară $A + B \rightleftharpoons A \dots B \dots C \rightarrow A - B + C$) în timpul procesului chimic este redată de o diagramă tridimensională: într-un sistem de coordonate rectangulare, în care distanțele dintre moleculele AB (r_{AB}) și, corespunzător, BC (r_{BC}), se notează pe cele două axe ce se găsesc în plan orizontal, iar energia pe a treia axă a sistemului de coordonate rectangulare. Punctele de energie egală sunt unite între ele prin curbe de nivel obținându-se imaginea din figura 11.12, care reprezintă suprafața de energie potențială pentru reacția $A + BC \rightleftharpoons ABC^* \rightarrow AB + C$. De menționat că ansamblul de stări posibile ale sistemului, care urmăresc mereu energii potențiale cât mai joase (notat *acb* — linia punctată din desen) reprezintă calea de reacție sau coordonata de reacție. În plan variația energiei potențiale a sistemului reactant de-a lungul coordonatei de reacție este reprezentată în figura 11.10.

Diagrama corespunde unei reacții exoterme, în care produșii de reacție au un conținut energetic mai mic ca al reactanților. δ este porțiunea de curbă în care, practic, energia este constantă, ΔH — căldura de reacție; E_c — energia clasică de activare, iar E_a — energia de activare. Deci curba (figura 11.10) reprezintă drumul pe care trebuie să-l urmeze reactanții pentru a se transforma în produșii de reacție. Maximul acestei curbe (porțiunea de curbă δ) corespunde complexului activat (pentru cazul examinat ABC^*).

Deci teoria complexului activat dă posibilitatea de a deduce energia de activare cunoscând suprafețele de energie potențială pentru sistemul examinat (cel mai mare obstacol în calea realizării acestei perspective îl formează dificultatea de a construi suprafețe de energie potențială suficient de precise).

Pentru tratarea statistică a vitezei de reacție și constantei de viteză în teoria complexului activat se utilizează un șir de postulate, printre care și acela că complexul activat se află în echilibru cu reactanții.

Proiecția în planul A—B, B—C a reliefului din figura II.12, *a* reprezintă o hartă de energie potențială (vezi figura 12, *b*). Ecuația constantei de viteză pentru o reacție bimoleculară ($A + B \rightleftharpoons AB^\ddagger \rightarrow \text{Produs}$) poate fi reprezentată sub forma:

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} \cdot K^\ddagger \quad (\text{II.94})$$

unde

$$K^\ddagger = \frac{F_{AB}^\ddagger}{F_A F_B} e^{-E_a^\ddagger / RT} \quad (\text{II.95})$$

în care: F_A, F_B — funcțiile de partiție globale ale reactanților; F_{AB}^\ddagger — funcția de partiție a complexului activat; κ — coeficient de transmisie introdus în ecuația (II.94) având în vedere posibilitatea reflexiei în starea inițială chiar a sistemelor activate (complexului activat). Pentru multe reacții $\kappa = 1$. Aceasta înseamnă că fiecare complex activat se transformă în produs. Când există posibilitatea reîntoarcerii unor complecși activați în starea inițială (pentru procese neadeabate), $\kappa < 1$.

Calculul constantei de viteză frecvent se efectuează utilizând ecuația în care figurează parametrii termodinamici de activare. Constanta de echilibru pentru formarea complexului activat (K^\ddagger) poate fi corelată cu entalpia liberă de reacție a complexului activat:

$$K^\ddagger = e^{-\Delta G_0^\ddagger / RT} \quad (\text{II.96})$$

Deci, în acest caz ecuația (II.94) ia forma

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G_0^\ddagger / RT} \quad (\text{II.97})$$

ΔG_0^\ddagger este entalpia liberă de activare definită de ecuația

$$\Delta G_0^\ddagger = \Delta H_0^\ddagger - T \Delta S_0^\ddagger \quad (\text{II.98})$$

în care: ΔH_0^\ddagger — variația entalpiei de activare; ΔS_0^\ddagger — variația entropiei de activare.

Substituind în (II.97), se obține:

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} e^{\Delta S_0^\ddagger / R} e^{-\Delta H_0^\ddagger / RT} \quad (\text{II.99})$$

Suprapunând ecuația (II.99) (în premisa că $\kappa=1$) cu cea rezultantă în baza teoriei activării prin ciocnire (pentru o reacție bimoleculară):

$$k_2 = P Z_{AB} e^{-E/RT}$$

se observă că, identificând pe ΔH_0^\ddagger cu E , factorul preexponențial din ecuația lui Arrhenius este definit de expresia:

$$A = \frac{k_B T}{h} e^{\Delta S_0^\ddagger/R} \quad (\text{II.100})$$

Raportul $\frac{k_B T}{h}$ are o valoare de 10^{13} s^{-1} , în timp ce numărul de ciocniri bimoleculare $Z_{AB} = 10^{14} - 10^{15} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, ceea ce indică că acești termeni sunt identici. Rezultă deci că

$$P \approx e^{\Delta S_0^\ddagger/R} \quad (\text{II.101})$$

Teoria complexului activat dă posibilitatea de a calcula valoarea factorului steric P , de a preciza denumirea lui ca factor de entropie și deci el reprezintă o măsură a probabilității ca starea de tranziție să ia naștere, ca moleculele se adopte o configurație favorabilă formării stării de tranziție, ca moleculele să aibă poziția cea mai adecvată în momentul ciocnirii, ca fluctuațiile energiei absorbite de moleculă să activeze o anumită legătură a ei. Mărimile termodinamice ΔS_0^\ddagger și ΔH_0^\ddagger pot fi calculate cu ajutorul mecanicii statistice din parametrii structurali, încât se poate face un calcul al vitezei absolute de reacție. Și invers, teoria complexului activat dă posibilitatea de a calcula în baza valorilor experimentale a constantei de viteză și a energiei de activare ale valorilor ΔH_0^\ddagger , ΔS_0^\ddagger și ΔG_0^\ddagger .

Generalizând, se poate afirma că valoarea cea mai esențială a teoriei complexului activat constă în faptul că ea a introdus în teoria cineticii un șir de noi noțiuni și a demonstrat calea posibilă de calcul a:

- a) constantei de viteză numai în baza proprietăților elementare ale reactanților (configurația geometrică, dimensiunea lor etc.);
- b) înălțimii barierei de potențial (energiei de activare);
- c) valorii factorului P și coeficientului preexponențial în ecuația lui Arrhenius pentru orice tip de reacții mono-, bi- și trimoleculare (când sunt cunoscuți parametrii moleculari ai complexului activat).

Teoria complexului activat a îmbinat cursul reacției cu variația distanțelor interatomice ale reactanților și cu configurația lor, ceea ce a permis a concretiza mersul procesului.

Această teorie pentru prima dată a dat o formulare concretă dependenței vitezei de reacție de energia liberă și la fel pentru prima dată a permis o argumentare cantitativă a dependenței anormale a constantei de viteză de temperatură pentru reacțiile trimoleculare.

Neajunsurile cele mai esențiale ale acestei teorii se reduc la

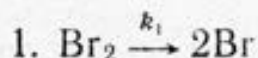
faptul că metodele de calcul propuse sunt aproximative și pot fi aplicate, de obicei, la cele mai simple reacții.

II.1.8. Reacții în lanț și fotochimice

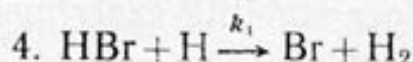
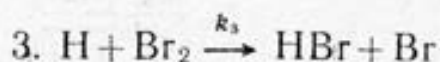
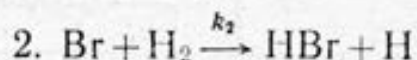
Reacții în lanț. Înlanțuite se numesc reacțiile în decursul cărora iau naștere intermediari activi (atomi, radicali etc.), numiți centri activi, care se consumă și din nou se produc în etape elementare și la care astfel de etape se repetă de multe ori. Se deosebesc reacții în lanț liniar (când numărul centrilor activi consumați și produși într-o etapă este egal) și reacții în lanț ramificat (când numărul centrilor activi produși depășește numărul celor consumați în etapa respectivă).

Reacții în lanț liniar. Drept exemplu tipic de reacție în lanț liniar poate servi procesul de formare a acidului bromhidric din elemente (H_2 și Br_2):

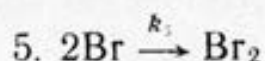
Inițierea:



Propagarea:



Terminarea:



Reacția 1, în care se formează centrii activi (Br) din moleculele stabile (Br_2), se numește reacție de inițiere. Reacțiile 2—4, care decurg cu regenerarea centrilor activi, se numesc reacții de propagare a lanțului. Pentru reacțiile de propagare sunt caracteristice consumul substanțelor inițiale (Br_2 , H_2) și formarea produșilor (HBr). Reacția 5, în urma căreia centrii activi dispar din sistem, se numește reacție de terminare sau rupere a lanțului. La astfel de reacții se poate aplica principiul staționarității:

$$\frac{d[Br]}{dt} = 0 \text{ și } \frac{d[H]}{dt} = 0$$

sau

$$k_1 [\text{Br}_2] - k_2 [\text{Br}] [\text{H}_2] + k_3 [\text{H}] [\text{Br}_2] + k_4 [\text{HBr}] [\text{H}] - k_5 [\text{Br}]^2 = \\ = \frac{d[\text{Br}]}{dt} = 0 \quad (\text{II.102})$$

și

$$k_2 [\text{Br}] [\text{H}_2] - k_3 [\text{H}] [\text{Br}_2] - k_4 [\text{HBr}] [\text{H}] = \frac{d[\text{H}]}{dt} = 0 \quad (\text{II.103})$$

Adunând (II.102) cu (II.103), se obține:

$$[\text{Br}] = \sqrt{\frac{k_1}{k_5} [\text{Br}_2]}, \quad (\text{II.104})$$

iar din (II.103)

$$[\text{H}] = \frac{k_2 [\text{H}_2] \sqrt{\frac{k_1}{k_5} [\text{Br}_2]}}{k_3 [\text{Br}_2] + k_4 [\text{HBr}]} \quad (\text{II.105})$$

Viteza de reacție va fi:

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k_2 [\text{Br}] [\text{H}_2] + k_3 [\text{H}] [\text{Br}_2] - k_4 [\text{HBr}] [\text{H}] \quad (\text{II.106})$$

Introducând (II.104) și (II.105) în (II.106), se obține ecuația:

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{2k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_5} [\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{1/2}}}{1 + \frac{k_4}{k_3} \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}} \quad (\text{II.107})$$

care coincide deplin cu cea stabilită experimental

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{k [\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + k' ([\text{HBr}] / [\text{Br}_2])} \quad (\text{II.108})$$

când

$$2k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} = k \text{ și } \frac{k_4}{k_3} = k'$$

În așa caz se poate conchide că schema propusă oglindește procesul real, care decurge la formarea acidului bromhidric din elemente.

În caz general, pentru reacțiile în lanț liniar, în condiții de staționaritate, numărul centrilor activi care se formează la inițiere este egal cu acela care dispare la ruperea lanțului. Deci

$$v_i = v_t \quad (\text{II.109})$$

(sau $v_i = \Sigma v_t$)

unde: v_i — viteza de inițiere; v_t — viteza de terminare. Raportul

$$v_{pr}/v_t = v \quad (\text{II.110})$$

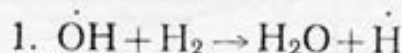
sau

$$v_{pr}/v_i = v \quad (II.111)$$

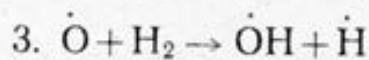
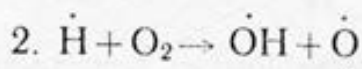
unde: v_{pr} — viteza reacției de propagare, care la reacții în lanț redă viteza generală v ; v — lungimea lanțului (reprezintă numărul verigilor care separă reacția de rupere a lanțului de reacția de inițiere sau numărul de verigi în care participă centrul activ de la inițiere până la ruperea lanțului).

Reacții în lanț ramificat. Ca exemplu de reacție în lanț ramificat poate servi reacția dintre H_2 și O_2 . Mecanismul de propagare și ramificare a lanțului include următoarele etape elementare:

Propagarea:



Ramificarea:



În fiecare din reacțiile 2 și 3, dintr-un centru activ iau naștere doi centri activi și, deci, are loc ramificarea lanțului. Creșterea numărului de centri activi n la astfel de reacții este dată de expresia:

$$n = \frac{v_i}{\varphi} (e^{\varphi t} - 1) = \frac{v_i}{\varphi} e^{\varphi t} \quad (II.112)$$

unde φ este constanta care caracterizează acumularea centrilor activi și este egală cu diferența dintre probabilitățile de ramificare f și de întrerupere g a lanțului ($\varphi = f - g > 0$). Deoarece cu fiecare interval de timp egal cu $1/\varphi$, n crește de e ori (vezi relația (II.112)), astfel de reacții se transformă într-o explozie (în figura II.13 este reprezentată variația limitelor de explozie cu temperatura în astfel de reacții).

Pentru o probabilitate de ramificare mică $\varphi = f - g < 0$, iar

$$n = \frac{v_i}{|\varphi|} (1 - e^{\varphi t}) = \frac{v_i}{|\varphi|} \quad (II.113)$$

În așa caz viteza reacției va fi finită și va avea caracteristicile unei reacții cu lanț liniar.

Metode experimentale de studiere a reacțiilor în lanț

Pentru reacții în lanț liniar din (II.111) rezultă

$$v = v_i v_i \quad (II.114)$$

Ecuația (II.114) reflectă particularitățile caracteristice ale reacțiilor înlănțuite, pe baza cărora s-au elaborat următoarele teste de

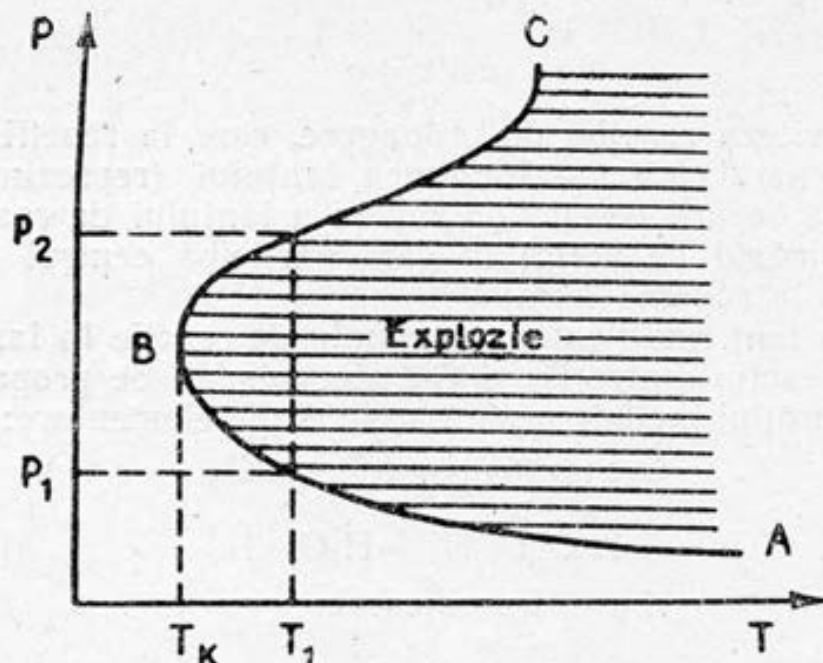
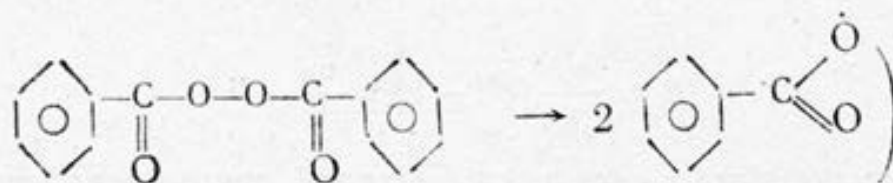


Fig. II.13. Variația limitelor de explozie cu temperatura

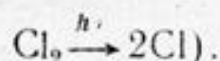
demonstrare experimentală a desfășurării reacțiilor în lanț:

1. În sistem se introduc substanțe (numite inițiatori), care furnizează cu ușurință radicali liberi prin descompunerea termică (de exemplu peroxidul de benzoil:



Aceasta cauzează majorarea vitezei de inițiere v_i , iar ca rezultat viteza de reacție crește (rezultă din (II.114)).

2. Asupra sistemului se acționează cu diferiți factori exteriori, care cauzează formarea centrilor activi (de exemplu disproporționarea clorului sub acțiunea luminii:



În acest caz la fel cresc v_i și v .

3. Reacția când reactanții sunt substanțe gazoase se efectuează la presiuni mici în vase de diferite dimensiuni. În acest caz, deoarece ruperea lanțului se realizează pe suprafața pereților vasului v , are valori numerice diferite, iar din (II.114) rezultă că viteza de reacție depinde de dimensiunea vasului.

4. În sistem se introduc substanțe (numite inhibitori), capabile să capteze radicalii liberi, sustrăgându-i de la reacție. Aceasta conduce la micșorarea lungimii lanțului v și, ca rezultat, viteza reacției descrește, iar când inhibitorul captează toți radicalii (centrii activi) care se formează în sistem, $v=0$ și $v=0$. După consu-

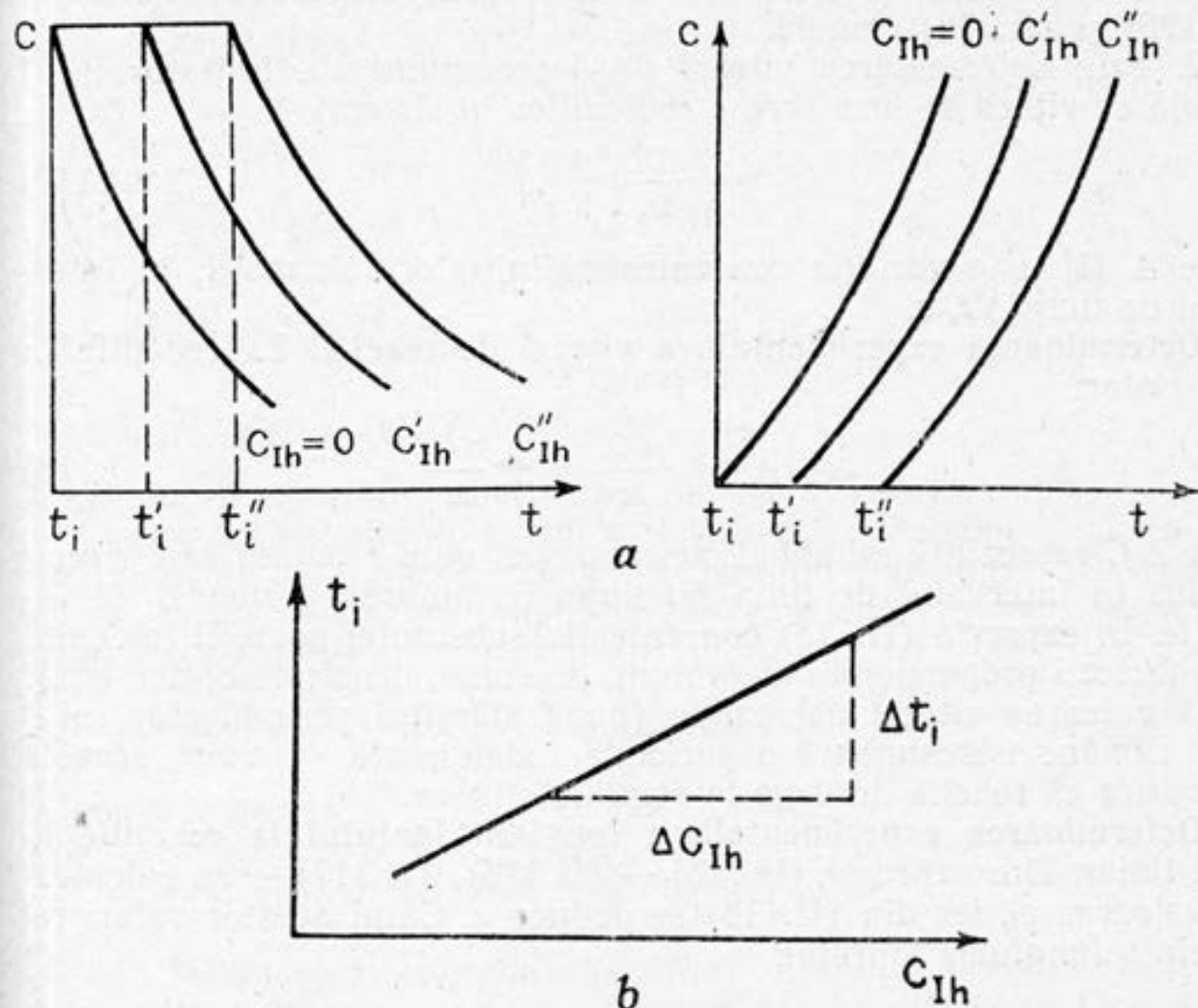


Fig. 11.14. Influența diferitelor concentrații de inhibitor asupra procesului de formare a unui produs (a); determinarea grafică a vitezei de inițiere (b)

mul deplin al inhibitorului are loc declanșarea reacției. Aceste procese grafic sunt reprezentate în figura 11.14, a. Timpul de frânare al reacției t_i (când $v=0$) se numește perioadă de inducție care crește proporțional cu mărimea concentrației inhibitorului (figura 11.14, a).

Determinarea vitezei de inițiere (se analizează numai unele din numeroasele metode posibile):

1. Prin folosirea metodei cu inhibitori:

$$a) v_i = f \frac{C_{Ih}}{t_i} \quad (11.115)$$

unde: f — numărul de centri activi captați de o moleculă de inhibitor (de regulă $f=1$ sau 2); C_{Ih} — concentrația inhibitorului, mol/l; t_i — perioada de inducție, s.

În acest caz v_i se determină, de regulă, prin metoda grafică (graficul se trasează în baza dependenței $t_i = f(C_{Ih})$, vezi figura 11.14, b);

$$b) v_i = \frac{\Delta C_{Ih}}{\Delta t_i} \quad (11.116)$$

La aceeași reacție valorile v_i calculate prin utilizarea expresiilor (II.115) și (II.116) coincid.

2. Prin determinarea vitezei de descompunere a inițiatorului I (egală cu viteza de furnizare a radicalilor în sistem)

$$v_i = \frac{\Delta[I]}{\Delta t} \left(\frac{\text{mol}}{1 \cdot s} \right) \quad (\text{II.117})$$

unde $\Delta [I]$ este variația concentrației inițiatorului, mol/l, în intervalul de timp Δt , s.

Determinarea experimentală a vitezei de reacție. La reacțiile în lanț liniar:

$$v = v_{pr} = \pm \frac{dC}{dt} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t} \quad (\text{II.118})$$

unde ΔC reprezintă schimbul concentrației unui reactant sau a unui produs în intervalul de timp Δt după terminarea perioadei de inducție. În expresia (II.118) concentrația substanței poate fi înlocuită prin factorii proporționali ei (volum, presiune, densitate optică etc.). Dacă valoarea vitezei de reacție (după sfârșitul perioadei de inițiere) rămâne neschimbată o perioadă îndelungată de timp, aceasta semnifică că reacția decurge în regim staționar.

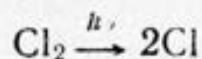
Determinarea experimentală a lungimii lanțului la reacțiile în lanț liniar. Din expresia (II.115) — (II.116), (II.117) — se calculează valoarea v_i , iar din (II.118) se deduce v . Câtul acestor valori reprezintă lungimea lanțului:

$$v = \frac{v}{v_i} \quad (\text{II.119})$$

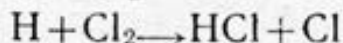
Reacții fotochimice. Reacțiile care sunt provocate sau accelerate de acțiunea luminii se numesc reacții fotochimice. Reacțiile fotochimice pot fi exemplificate prin:

1. Sinteza acidului clorhidric:

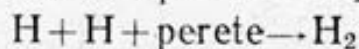
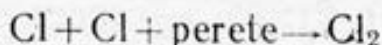
Inițierea:



Propagarea:



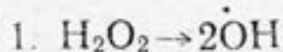
Terminarea:



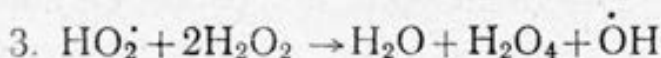
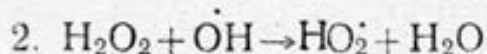
Fotonul reacționează direct în procesul primar. Ca rezultat se formează centrii activi. Procesele de propagare sunt continuate de centrii activi fără participarea luminii.

2. Descompunerea fotochimică a peroxidului de hidrogen:

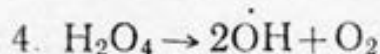
Inițierea:



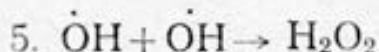
Propagarea:



Ramificarea:



Terminarea:



În acest proces are loc ramificarea degenerată (întârziată).

Legea echivalentului fotochimic. Reacțiile fotochimice au loc între fotoni și molecule. Legea echivalentului fotochimic (Stark-Einstein) afirmă că fiecare foton absorbit cauzează transformarea unei molecule. Deci, când se absorb

$$n_a = \frac{Q}{h\nu} \text{ fotoni} \quad (\text{II.120})$$

se vor transforma

$$n_r = \frac{Q}{h\nu} \text{ molecule} \quad (\text{II.121})$$

(Q este intensitatea energiei absorbite). Afară de procesul (fotochimic) primar în orice sistem pot avea loc reacții secundare (fără absorbție de fotoni). Din această cauză s-a introdus noțiunea de randament cuantic.

Randamentul cuantic. Randamentul cuantic j indică numărul de molecule transformate la absorbția unui foton:

$$j = \frac{\text{numărul de molecule transformate}}{\text{numărul de fotoni absorbiți}} \quad (\text{II.122})$$

De exemplu, la sinteza acidului clorhidric $j=10^6$, a acidului bromhidric $j=2$. La descompunerea fotochimică a peroxidului de hidrogen $j=500$, iar a acidului acetic $j=0,5$.

Raportul (II.122) poate fi reprezentat sub forma:

$$j = \frac{n_r}{n_a} \text{ sau } j = \frac{n_r}{Q/h\nu} \quad (\text{II.123})$$

Viteza reacțiilor fotochimice. Viteza de reacție fotochimică este redată de numărul de molecule transformate în unitatea de timp:

$$v = \frac{dn_r}{dt} = j \frac{dn_a}{dt} = \frac{j}{dt} \frac{Qdt}{h\nu} = \frac{j}{h\nu} Q \quad (\text{II.124})$$

$$Q = I_0 - I \quad (\text{II.125})$$

unde: I_0 — valoarea inițială a intensității de lumină; I — intensita-

tea luminii după trecerea prin stratul de substanță. I poate fi calculat, folosind legea lui Bouguer-Lambert:

$$I = I_0 e^{-\epsilon n l} \quad (\text{II.126})$$

unde: n — numărul de molecule într-o unitate de volum care absorb lumină; l — grosimea stratului; ϵ — coeficientul de absorbție al substanței.

Introducând (II.126) și (II.125) în (II.124), se obține:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{j}{h\nu} I_0 (1 - e^{-\epsilon n l}) \quad (\text{II.127})$$

care este ecuația de bază pentru determinarea vitezei de reacție fotochimică.

Când procesele fotochimice conțin și etape de ramificare, viteza de reacție se redă prin ecuația

$$v = A e^{\varphi t} \quad (\text{II.128})$$

unde: A și φ — valori constante (vezi (II.112)) pentru reacția dată (această expresie, în particular, este folosită la determinarea vitezei reacției de descompunere fotochimică a peroxidului de hidrogen, vezi pag. 318).

II.1.9. Cataliza omogenă

Noțiuni generale de cataliză. Cataliză se numește fenomenul de modificare a vitezei de reacție sub acțiunea unor adaosuri de substanță, care participă în mod ciclic la interacțiuni intermediare cu reactanții, dar care se regenerează din punct de vedere chimic după fiecare ciclu și deci se găsește nemodificată la sfârșitul reacției.

Catalizatori sunt substanțe care, introduse în sistemul care reacționează, de obicei, măresc viteza de reacție, dar se regăsesc netransformate la sfârșitul procesului.

Se disting **catalize omogenă** (când catalizatorul, reactanții și produșii se află în aceeași fază), **eterogenă** (când catalizatorul, reactanții și produșii se află în diferite faze) și **enzimatică** (când în calitate de catalizator se utilizează enzime).

Cataliza se numește **pozitivă**, când catalizatorul mărește viteza de reacție a sistemului care reacționează și **negativă**, când catalizatorul frânează reacția chimică.

Când reacțiile omogene, care decurg în soluții apoase, sunt catalizate de acizi și baze, acest tip de cataliză se numește **acido-bazică**.

Reacțiile în care catalizatorul este furnizat de însuși sistemul reactant se numesc de **autocataliză**.

Promotori se numesc substanțele prezența cărora în mici cantități în masa catalizatorului pot mări activitatea acestuia. **Anticatalizatori (otrăvuri)** se numesc substanțele care reduc sau anihilează complet activitatea catalizatorului. Activitatea catalitică a catalizatorului reprezintă capacitatea lui de a modifica viteza de reacție. Activitatea catalizatorului se măsoară: în cataliza omogenă prin raportul dintre constanta de viteză a reacției și concentrația catalizatorului; în cataliza eterogenă ce se poate exprima prin constanta vitezei în reacție pe unitatea de suprafață. Activitatea catalitică a catalizatorului poate fi exprimată la fel prin numărul de molecule ce reacționează în unitatea de timp (pe unitate de suprafață, de volum sau de masă ale catalizatorului).

Particularitățile catalizatorului:

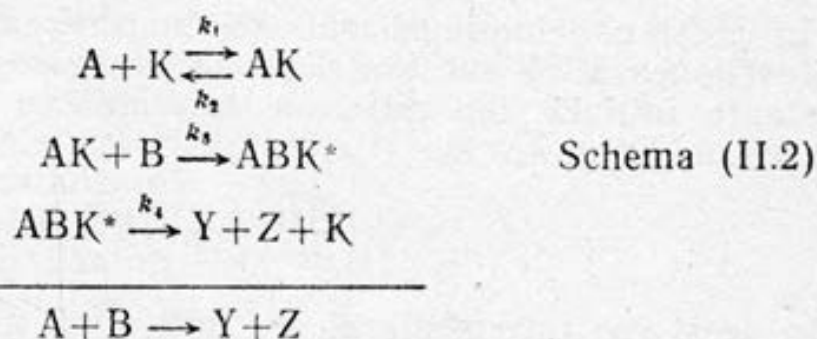
- modifică viteza de reacție;
- nu participă stoechiometric la reacție;
- formează compuși activi intermediari și influențează mecanismul de reacție;
- reduce energia de activare a reacției;
- nu poate deplasa echilibrul chimic;
- realizează cu precădere una din multele transformări posibile termodinamic ale sistemului de reactanți (această trăsătură a catalizatorului se numește «selectivitate»);
- determină apariția sau accelerează numai reacțiile posibile din punct de vedere termodinamic.

Mecanismul și cinetica. Cataliza omogenă are loc în faza gazoasă sau lichidă. Să examinăm o reacție când mecanismul poate fi redat prin următoarele scheme:

- pentru reacția necatalizată



- pentru reacția catalizată



Schema (II.2) oglindește funcțiile catalizatorului în reacția catalizată formulate în punctele b) și c) (pag. 259). Reducerea energiei de activare a reacției cercetate este prezentată în figura II.15. Din figura II.15 rezultă că raportul

$$k_{\text{cat}}/k_{\text{necat}} = e^{\Delta E/RT} \quad (II.129)$$

când coeficienții preexponențiali pentru reacțiile necatalizată (necat) și catalizată (cat) nu diferă esențial (se presupun egali).

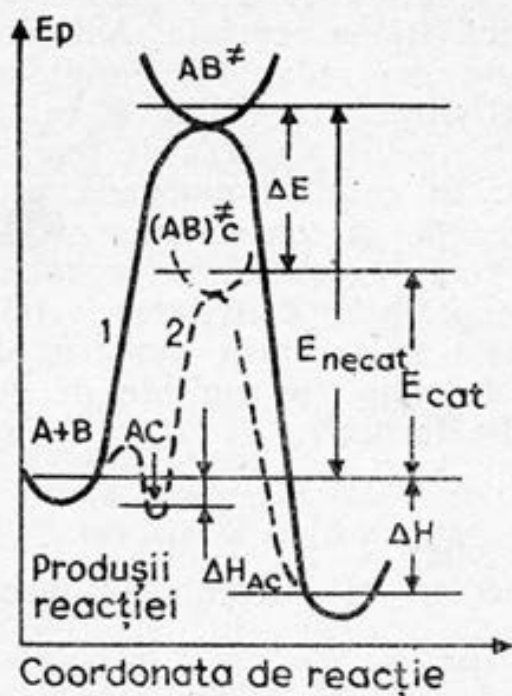


Fig. II.15. Profilul energetic al reacției $A+B \rightarrow$ Produsii necatalizați (1) și catalizați (2) prin catalizatorul $C(K)$

În expresia (II.139) k_{cat} și k_{necat} reprezintă constanta de viteză a reacțiilor catalizate și, respectiv, necatalizate, iar

$$\Delta E = E_{necat} - E_{cat}$$

Pentru mecanismul prezentat mai sus prin schema (II.2), viteza globală a reacției catalizate va fi:

$$v = \frac{d[Z]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [A][B]}{k_2 + k_3 [B]} [K] \quad (II.130)$$

deoarece

$$\frac{d[Z]}{dt} = k_4 [ABK^*] \quad (II.131)$$

iar folosind metoda de staționari-tate, se obține:

$$[ABK^*] = k_3/k_4 [AK] [B] \quad (II.132)$$

și

$$[AK] = \frac{k_1 [A][K]}{k_2 + k_3 [B]} \quad (II.133)$$

Introducând (II.133) în (II.132), iar expresia obținută în (II.131), rezultă ecuația (II.130). Din (II.130), când $k_2 \gg k_3$, se obține:

$$\frac{d[Z]}{dt} = \frac{k_1 k_3}{k_2} [A] [B] [K] \quad (II.134)$$

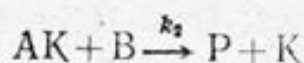
În acest caz intermediarul AK mai repede se descompune decât reacționează cu substanța B . AK se găsește în echilibru cu substanța inițială, iar astfel de intermediari se numesc de tip Arrhenius. Când $k_3 \gg k_2$:

$$\frac{d[Z]}{dt} = k_1 [A] [K] \quad (II.135)$$

În acest caz intermediarul se transformă mai repede decât se formează. Intermediarul nu se găsește în echilibru cu substanțele inițiale. Intermediarii de acest tip se numesc intermediari de tip van't Hoff.

Din (II.134), (II.135) rezultă că viteza de reacție crește direct proporțional cu concentrația catalizatorului, iar ordinul de reacție în raport cu $[B]$ se reduce de la 1 la 0 (în raport cu $[A]$ reacția este de ordinul unu).

Să analizăm schema generală a reacției, în care lipsesc stadiile de echilibru:



În condiții de staționaritate $v_1 = v_2$, deci:

$$k_1 [A] [K] = k_2 [AK] [B] \quad (\text{II.136})$$

sau:

$$[AK] = \frac{k_1 [A] [K]}{k_1 [A] + k_2 [B]} \quad (\text{II.137})$$

Viteza globală de reacție (de obținere a produsului P) va fi:

$$v_2 = k_2 [AK] [B] = \frac{k_2 k_1 [A] [B] [K]}{k_1 [A] + k_2 [B]} \quad (\text{II.138})$$

Se disting două cazuri limită:

când $k_1 [A] > k_2 [B]$, se obține:

$$v_2 = k_2 [B] [K] \quad (\text{II.139})$$

iar când $k_2 [B] > k_1 [A]$:

$$v_2 = k_1 [A] [K] \quad (\text{II.140})$$

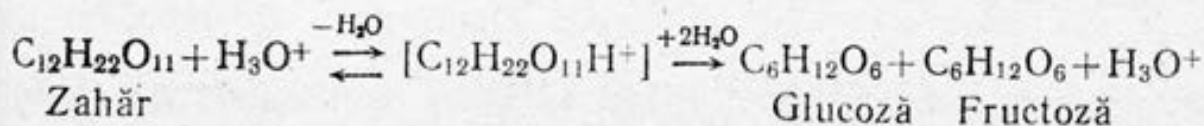
Deci, viteza de reacție crește direct proporțional cu concentrația catalizatorului, iar ordinul de reacție în raport cu [A] sau [B] se reduce de la 1 la 0.

De menționat că schemele (II.2) și (II.3) nu oglindesc toate cazurile posibile, care au loc la cataliza omogenă, iar ecuațiile (II.130), (II.138) sunt variabile și depind atât de schema reală a reacției omogene, cât și de concentrațiile reactanților.

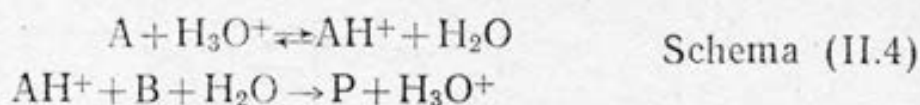
Cataliza acido-bazică. Multe reacții în soluție sunt catalizate de acizi sau de baze (deseori de acizi și baze). Astfel de cataliză se numește acido-bazică. Se deosebește cataliză acido-bazică:

- specifică acidă (catalizatori — H_3O^+ , H^+)
- specifică bazică (catalizator — OH^-)
- specifică acido-bazică (catalizatori H_3O^+ , OH^-)
- generală acidă (catalizatori H_3O^+ , AH)
- generală bazică (catalizatori OH^- , B)
- generală prin acizi și baze (catalizatori H_3O^+ , OH^- , AH, B etc.).

Cataliza specifică acidă are loc când reacțiile sunt catalizate prin ioni de hidrogen (în apă prin ioni de hidroniu). Un exemplu caracteristic pentru acest tip de cataliză este reacția de inversiune a zahărului:



În forma generală cataliza specifică acidă este redată prin schema



Esența catalizei specifice acide constă în protonarea substratului. Ca rezultat se obține un compus intermediar activ, la descompunerea căruia se formează produșii de reacție și se regenerează catalizatorul (H_3O^+).

Deci, viteza globală de reacție va fi:

$$v = k_0 [S] + k_{H_3O^+} [S] [H_3O^+] \quad (II.141)$$

sau

$$v = k_0 [A] [B] + k_{H_3O^+} [A] [B] [H_3O^+] \quad (II.142)$$

unde: $[S]$, $[A]$ și $[B]$ — concentrațiile substanțelor; k_0 — constanta reacției necatalizate, ce include în ea și concentrația solven-
tului:

$$k_0 = K_{H_2O} [H_2O] \quad (II.143)$$

Din (II.141) se obține constanta de viteză globală k_s pentru o reacție specifică acidă:

a) în soluție apoasă

$$k_s = k_0 + k_{H_3O^+} [H_3O^+] \quad (II.144)$$

b) în soluții de solvenți organici

$$k_s = k_0 + k_{H^+} [H^+] \quad (II.145)$$

Din (II.145) prin logaritmare, neglijând termenul $\lg k_0$, se obține:

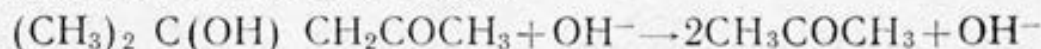
$$\lg k_s = \lg k_{H^+} - \text{pH} \quad (II.146)$$

sau

$$\lg k_s = \text{const} - \text{pH} \quad (II.147)$$

Dacă se reprezintă grafic variația constantei k_s cu pH-ul soluției (figura II.16), poate fi obținută valoarea $\lg k_{H^+}$ (la intersecția dreptei obținute cu axa ordonatelor, când $\text{pH}=0$, $\lg k_{H^+} = \lg k_s$).

Cataliza specifică bazică are loc când reacțiile sunt catalizate prin ioni de hidroxil. De exemplu:

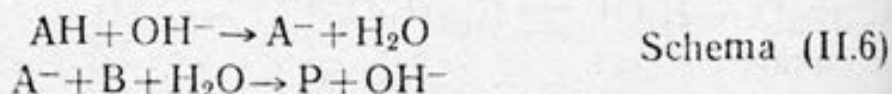


Alcool diacetonc

Acetonă

Schema (II.5)

În forma generală cataliza specifică bazică este redată prin schema:



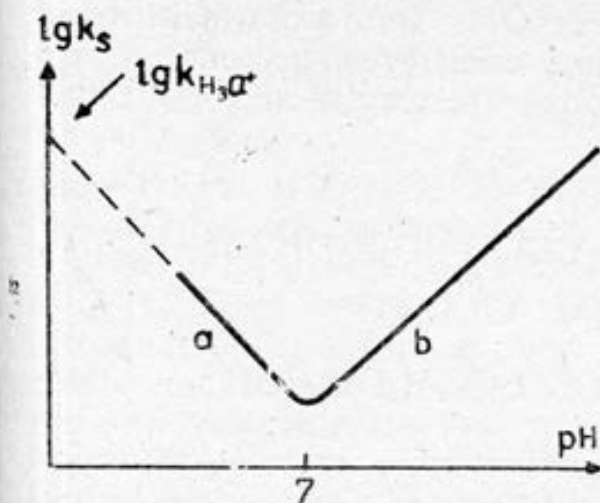


Fig. 11.16. Variația constantei de viteză cu pH-ul la cataliza specifică acidă (a) și specifică bazică (b)

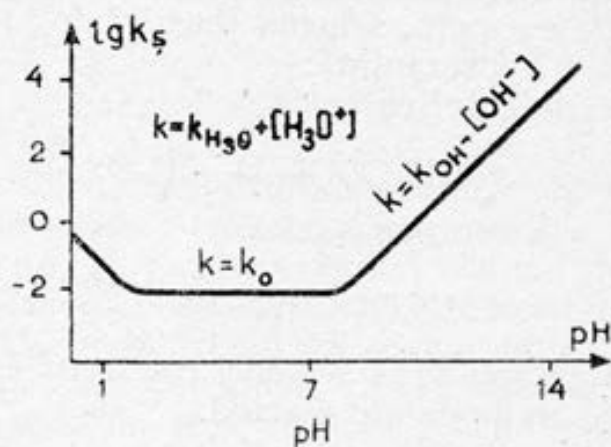


Fig. 11.17. Variația constantei de mutarotație a glucozei cu pH-ul

Deci esența catalizei specifice bazice constă în extracția protonului de la substratul protonat AH. Ca rezultat se obține un compus intermediar activat, care se descompune (schema (II.5)) sau interacționează cu alt substrat (schema (II.6)), formând produsul de reacție și regenerând grupa hidroxilă (catalizatorul).

Ca și în cazul analizat mai sus (pentru cataliza specifică acidă), viteza de reacție globală va fi:

$$v = k_0 [S] + k_{OH^-} [S] [OH^-] \quad (II.148)$$

sau

$$v = k_0 [A] [B] + k_{OH^-} [A] [B] [OH^-] \quad (II.149)$$

Din (II.148), (II.149) se obține constanta de viteză globală pentru o reacție specifică bazică:

$$k_s = k_0 + k_{OH^-} [OH^-] \quad (II.150)$$

sau

$$\lg k_s = K + \text{pH} \quad (II.151)$$

unde

$$K = \lg (k_{OH^-} - K_{H_2O}).$$

iar

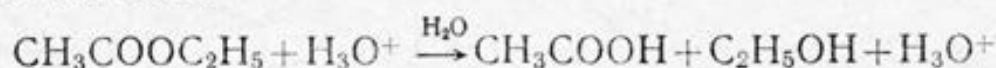
$$K_{H_2O} = [H_3O^+] [OH^-] = 1 \cdot 10^{-14}$$

Din (II.151) prin metoda grafică (figura 11.16) se determină valoarea k_{OH^-} (ca și în cazul examinat mai sus pentru cataliza specifică acidă). Trasând graficul $k_s = f([OH^-])$ (vezi ecuația (II.150)), la fel poate fi determinată constanta k_{OH^-} . În acest caz $k_{OH^-} = \text{tg } \alpha$.

Cataliza specifică acidă și bazică are loc când reacțiile sunt

catalizate atât de H^+ (H_3O^+), cât și de OH^- (mutarotația glucozei, hidroliza esterilor, hidroliza aminelor, enolizarea acetonei ș. a.). De exemplu, schema reacției de hidroliză a esterului acetoetilic poate fi reprezentată:

la cataliza acidă

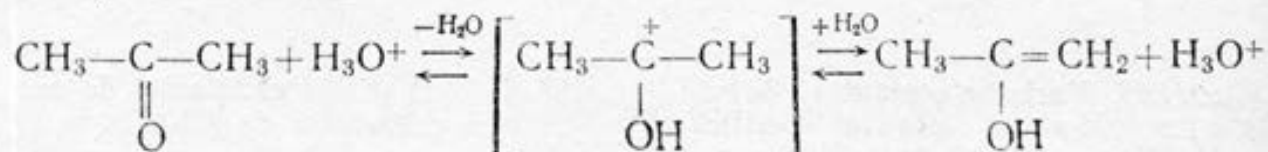


la cataliza bazică

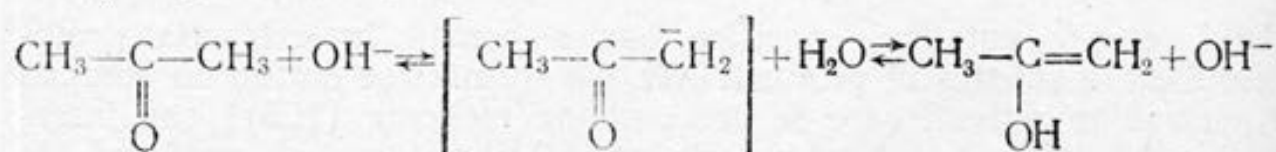


Enolizarea acetonei este redată de schema:

a) la cataliza acidă:



b) la cataliza bazică:



În cazul examinat viteza în formă generală va fi redată de trei termeni:

$$v = k_0 [A] + k_{H_3O^+} [A] [H_3O^+] + k_{OH^-} [A] [OH^-] \quad (II.152)$$

sau

$$v = k_0 [A] [B] + k_{H_3O^+} [A] [B] [H_3O^+] + k_{OH^-} [A] [B] [OH^-] \quad (II.153)$$

iar constanta de viteză globală va fi:

$$k_s = k_0 + k_{H_3O^+} [H_3O^+] + k_{OH^-} [OH^-] \quad (II.154)$$

Această constantă poate fi găsită experimental (la un pH dat). De exemplu, la mutarotația glucozei:

$$k_s = 0,0096 + 0,258 [H_3O^+] + 9750 [OH^-]$$

Când reacțiile corespunzătoare se desfășoară în prezența numai a unui catalizator (H_3O^+ sau OH^-), expresia (II.154) se reduce corespunzător la (II.144) sau (II.150). Variația constantei de viteză a reacției de mutarotație a glucozei cu pH-ul este reprezentată în figura II.17.

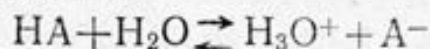
Cataliza generală prin acizi și baze are loc, când reacțiile sunt catalizate de orice donori de protoni sau de acceptori de protoni (în afară de ioni H_3O^+ și OH^-). Constanta de viteză în acest caz este redată de expresia generală

$$k_s = k_0 + k_{H_3O^+} [H_3O^+] + k_{OH^-} [OH^-] + k_{HA} [HA] + k_B [B] + k_A [A^-] \quad (II.155)$$

unde HA și B reprezintă acidul și baza (nedisociați), care catalizează procesul corespunzător.

Arrhenius a stabilit că viteza unor reacții catalizate prin acizi slabi rămâne neschimbată, iar în unele cazuri chiar crește la introducerea în soluții a unor săruri, care conțin anioni comuni cu acidul (se putea de așteptat că în așa caz viteza va scădea, deoarece concentrația ionilor de H_3O^+ va trebui să se micșoreze). Acest fenomen se numește efectul salin secundar, iar în una din explicațiile formale de apariție a acestuia se afirmă că reacția este catalizată și prin formele nedisociate și disociate ale acidului (astfel de termeni figurează în ecuația (II.155)). La fel Arrhenius a stabilit că viteza unor reacții acido-bazice crește, când în soluția reactantă se introduc săruri care nu conțin anioni comuni cu acidul. Acest fenomen se numește efect salin primar și se explică prin faptul că constanta de viteză a reacțiilor, care se desfășoară în soluții, este influențată de forța ionică.

Să examinăm acest proces mai detaliat. Constanta de ionizare a acidului în soluție apoasă



exprimată prin coeficienții de activitate va fi:

$$K_c = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[AH]} = K_a \frac{j_{AH}}{j_{H_3O^+} \cdot j_{A^-}} \quad (II.156)$$

Introducând în (II.156) valorile coeficientului de activitate corespunzătoare soluțiilor foarte diluate

$$(j = e^{-AZ \pm \sqrt{I}} e^{\beta I})$$

și neglijând termenul

$$(\beta_{AH} - \beta_{H_3O^+} - \beta_{A^-})I$$

se obține

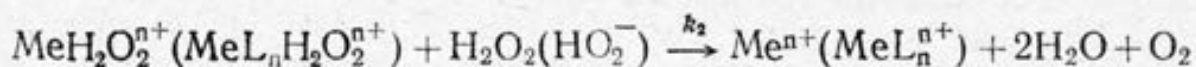
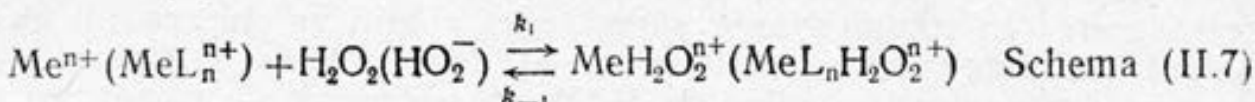
$$\ln K_c = \ln K_a - 1,08 Z_A + \sqrt{I} \quad (II.157)$$

Deci o dată cu mărirea forței ionice (fapt ce are loc la introducerea în sistemul reactant a sărurilor) crește valoarea constantei K_c , iar conform ecuației (II.156), și a concentrației catalizatorului H_3O^+ . Deoarece ultima este parte componentă în expresia constantei de viteză a reacțiilor acide (II.144) sau acido-bazice (II.154), mărirea forței ionice conduce la creșterea vitezei de reacție. Deci efectele saline primar și secundar la cataliza acidă sau acido-bazică sunt cauzate de schimbul forței ionice a soluției, ceea ce provoacă schimbul concentrației catalizatorului H_3O^+ .

Cataliza prin ioni metalici simpli și complecși. Vom examina ca

exemplu reacția de descompunere a peroxidului de hidrogen, catalizată de sărurile unor metale tranziționale sau de combinațiile lor complexe. Astfel de reacții sunt bine descifrate și, în dependență de catalizatorul folosit, se realizează mecanismul ion-molecular sau ion-radical.

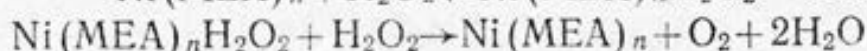
Mecanismul ion-molecular (la reacție participă numai ioni și molecule) poate fi redat prin schema generală



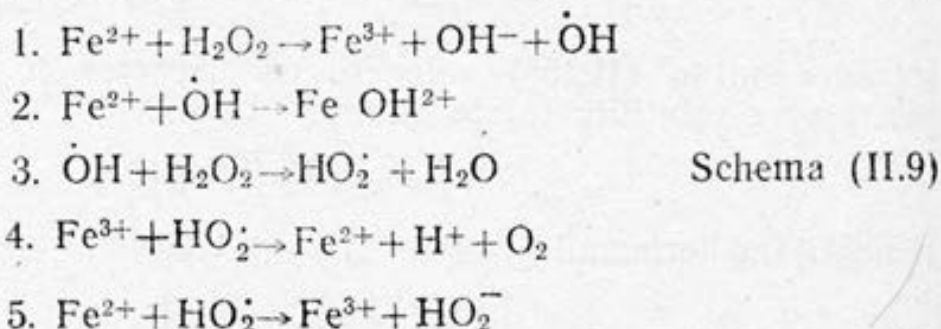
Din schema (II.7) se obține (pentru cataliza cu ioni metalici):

$$v = \frac{k_1 k_2 [\text{Me}^{n+}][\text{H}_2\text{O}_2]^2}{k_{-1} + k_1 [\text{H}_2\text{O}_2]} \quad (\text{II.158})$$

deci, viteza de reacție este proporțională cu $[\text{Me}^{n+}]$, iar ordinul de reacție în raport cu $[\text{H}_2\text{O}_2]$ scade de la 2 la 1. Un astfel de mecanism are loc la cataliza cu complexul de Ni(II) cu monoetanolamină (MEA):



Mecanismul ion-radical (la reacție participă ioni, molecule și radicali) poate fi redat de schema care oglindește procesul de descompunere catalitică a peroxidului de hidrogen cu ioni de fier(II).



În urma examinării acestei scheme, se poate conchide:

a) Când $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2] > 2$, în sistem au loc numai etapele 1 și 2 (procesul nu este de cataliză, are loc oxidarea ionilor de Fe^{2+} în Fe^{3+}).

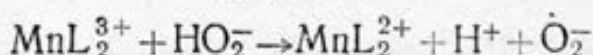
b) Când $1 \cdot 10^4 > [\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}] > 200$, în sistem au loc etapele elementare 1, 3, 4, 5. În acest caz are loc descompunerea catalizată a H_2O_2 prin un mecanism ion-radical ciclic. Pentru condițiile de staționaritate (folosind metoda concentrațiilor staționare) se obține:

$$v = k_1 [\text{Fe}^{2+}] [\text{H}_2\text{O}_2] \quad (\text{II.159})$$

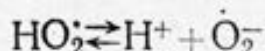
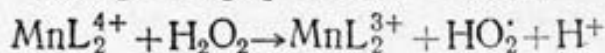
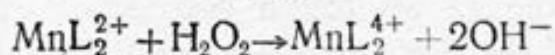
care corespunde întru totul expresiei determinate experimental.

c) Când $200 > [\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}] > 0,5$, în sistem au loc toate cele cinci etape elementare indicate în schema (II.9). Deseori procesul catalitic de descompunere a peroxidului de hidrogen se desfășoară ca o reacție în lanț liniar. De exemplu, când reacția este catalizată de ionii complecși MnL_2^{2+} (L — phenantrolină sau 2,2-dipiridil), procesul decurge printr-o cinetică concordantă cu următorul mecanism de reacție:

Inițierea:



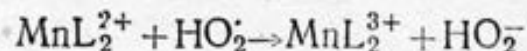
Propagarea:



Schema (II.10)



Terminarea:



Asemenea mecanism (ion-radical) se realizează la descompunerea catalitică omogenă a peroxidului de hidrogen prin bicarbonatul de mangan (vezi pag. 360).

II.1.10. Cataliza eterogenă

Cataliza eterogenă se referă la transformările chimice la interfețe, de regulă, pe catalizatori solizi (reactanții și catalizatorul se găsesc în diferite faze). Deci reacția se desfășoară pe suprafața catalizatorului prin contactul catalizatorului solid cu reactanții (gazoși sau lichizi), din care cauză aceste procese se mai numesc și reacții catalitice de contact.

Etapele catalizei eterogene. Etapele catalizei eterogene sau succesiunea proceselor care se produc în cursul reacțiilor catalitice eterogene pot fi schematizate astfel:

- a) difuziunea reactanților la suprafața catalizatorului;
- b) adsorbția moleculelor de reactant pe centrele active ale catalizatorului;
- c) reacția chimică propriu-zisă în stratul adsorbit pe suprafața catalizatorului;
- d) desorbția produșilor de reacție;
- e) difuziunea produșilor de reacție de la suprafața catalizatorului spre interiorul fazei gazoase sau lichide.

Domeniile de difuzie și cinetic. Când viteza de reacție este limitată de difuziunea reactanților spre suprafața catalizatorului, se consideră că reacția se desfășoară în domeniul de difuzie. Când

viteza de reacție este limitată de viteza reacției chimice propriu-zisă pe suprafața catalizatorului, se consideră că reacția se desfășoară în domeniul cinetic. Trecerea din domeniul de difuzie în cel cinetic poate fi efectuată prin mărirea vitezei de agitare a soluției (în cazul când reactanții sunt lichizi, iar catalizatorul solid). Din domeniul cinetic în cel de difuzie se poate trece prin micșorarea temperaturii (la micșorarea temperaturii cu zece grade viteza reacției chimice descrește de 2—4 ori, iar viteza de difuzie de 1,1—1,8 ori).

Centrii activi ai catalizatorului. În mod experimental s-a stabilit că anumite substanțe, fiind introduse în mediul de reacție, reduc sau chiar anulează pe deplin activitatea catalizatorului. Astfel de substanțe se numesc otrăvuri. Pentru a dezactiva (otrăvi) catalizatorul, de regulă, se cere o cantitate de otrăvă cu mult mai mică decât cea pe care este capabil să o rețină prin adsorbție catalizatorul. De exemplu, procesul de hidrogenare a etilenei prin cataliză cu cupru metalic se reduce la 90% la adsorbția a 0,05 cm³ CO, în timp ce la suprafața cuprului cu masa de 100 g pot fi adsorbiți 10 cm³ CO. Deci otrăvirea numai a 0,55% din centrele de adsorbție a cuprului conduce la reducerea activității lui cu 90%. Acest exemplu servește drept dovadă că la suprafața catalizatorului există centri activi de cataliză, iar acțiunea otrăvurilor se explică prin faptul că ele formează compuși stabili cu astfel de centri, ceea ce conduce la dezactivarea catalizatorului.

Capacitatea de a otrăvi catalizatorii posedă următoarele substanțe: H₂S, CS₂, SO₂, I₂, Cl₂, Br₂, HCN, CO, AsH₃, PH₃, HgCl₂, Hg(CN)₂ ș. a. m. d.

Deoarece adsorbția otrăvurilor la suprafața catalizatorului poate fi reversibilă și ireversibilă, se deosebește otrăvirea ireversibilă și reversibilă. Otrăvurile se înlătură prin metode fizice, iar deseori și prin intervenție chimică mai energetică. De exemplu, iodul adsorbit la suprafața platinei (la descompunerea peroxidului de hidrogen) se înlătură prin tratarea anodică și catodică a catalizatorului în soluție de 0,05 n H₂SO₄, iar oxigenul adsorbit de fier (la sinteza amoniacului) se înlătură prin reducere la apă cu ajutorul hidrogenului).

Viteza de reacție și cinetica reacțiilor eterogene. Viteza de reacție catalitică eterogenă se caracterizează prin cantitatea de substanță transformată în unitatea de timp la unitatea de suprafață a catalizatorului.

$$v = - \frac{dC}{S dt} \quad (\text{II.160})$$

Viteza de reacție este direct proporțională cu concentrația superficială, care poate fi exprimată prin gradul de acoperire θ :

$$v = k' \theta \quad (\text{II.161})$$

sau

$$- \frac{dC}{dt} = k \theta \quad (\text{II.162})$$

unde $k=k'S$ (deoarece la o reacție concretă suprafața catalizatorului este constantă).

Pentru o reacție, în care reactanții sunt substanțe gazoase, iar catalizatorul este solid (când viteza este limitată de reacția chimică propriu-zisă, iar produșii de reacție nu complică procesul), înlocuind în (II.162) θ din ecuația izotermei lui Longmuir

$$\left(\theta = \frac{kP}{1+KP}\right)$$

viteza de reacție se poate scrie:

a) Când reacționează o substanță:

$$v = -\frac{dP_A}{dt} = k \frac{KP_A}{1+KP_A} = \frac{k^*P_A}{1+KP_A} \quad (\text{II.163})$$

unde: k^* — constanta de viteză aparentă; K — coeficientul de adsorbție.

b) Când reacționează două substanțe:

$$v = -\frac{dP_A}{dt} = -\frac{dP_B}{dt} = k \frac{K_A P_A K_B P_B}{(1+K_A P_A + K_B P_B)^2} \quad (\text{II.164})$$

Din (II.163) rezultă că la presiuni comparativ mari $KP_A \gg 1$, iar

$$-\frac{dP_A}{dt} = k \quad (\text{II.165})$$

Valoarea vitezei devine maximă, nu depinde de presiune (ordinul de reacție este zero) și este egală numeric cu constanta de viteză reală.

Când $KP_A \ll 1$ (la presiuni mici), din (II.163) se obține:

$$-\frac{dP_A}{dt} = k^*P_A \quad (\text{II.166})$$

În acest caz ordinul de reacție este egal cu unitatea. Valorile k , k^* și K pot fi determinate prin metoda grafică, prezentând mai întâi (II.163) sub forma liniarizată:

$$1/v = \frac{1}{k} + \frac{1}{kKP} \quad (\text{II.167})$$

din dependența $1/v=f(1/P)$ — figura II.18, *a* sau $v=f(P)$ — figura II.18, *b*.

Cinetica reacțiilor eterogene în sisteme deschise. În sistemele deschise (reacții în torent) cinetica reacțiilor catalitice eterogene monomoleculare, când reactantul se găsește în stare gazoasă (la presiune constantă), este descrisă de ecuația obținută de Frost și Balandin:

$$\bar{V} \ln \frac{1}{1-y} = \alpha + \beta \bar{V} y \quad (\text{II.168})$$

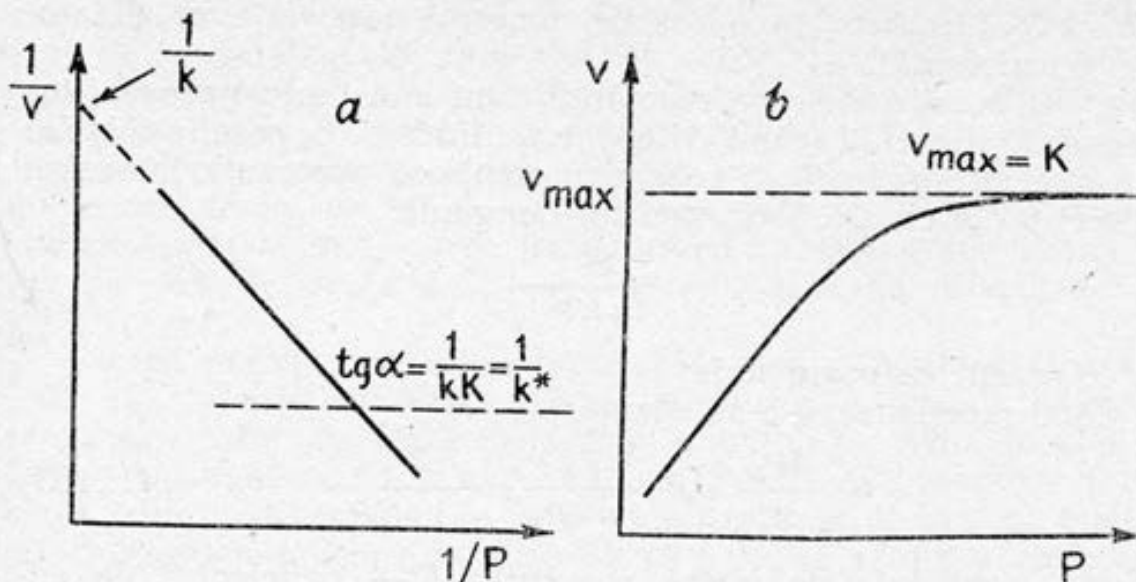


Fig. 11.18. Determinarea grafică a valorilor k , k^* (a) și K (b)

unde: \bar{V} — viteza de introducere a reactantului în reactor în unitatea de timp în raport cu unitatea de volum a catalizatorului; y — gradul de conversie, α și β — constante caracteristice cinetice pentru procesul care se examinează (constanta α este direct proporțională cu suprafața generală superficială a catalizatorului și constanta de viteză a reacției superficiale; constanta β caracterizează coeficienții de adsorbție ai substanțelor).

Valorile α și β pot fi determinate prin metoda grafică, deoarece ecuația (II.168) reprezintă o dreaptă (figura II.19). Panta dreptei este egală cu β , iar $\alpha = \bar{V} \ln \frac{1}{1-y}$, când $y=0$.

Pentru o reacție de ordinul unu $A \rightarrow B$ (de exemplu $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{CO} + \text{C}_2\text{H}_6$):

în condiții statice

$$k^* = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C} = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{1-y} \quad (\text{II.169})$$

iar într-un sistem deschis

$$k^* = \frac{V}{a} \ln \frac{1}{1-y} \quad (\text{II.170})$$

unde: V — volumul gazului care trece prin reactor în unitatea de timp; a — volumul reactorului (este o constantă pentru reactorul dat).

Dependența constantei de viteză de temperatură este exprimată de ecuația lui Arrhenius (II.79). Deci, determinând valorile k^* (II.170) la diferite temperaturi, prin metoda grafică (figura II.11), se obține valoarea energiei de activare aparentă a reacției E^* .

Energia de activare aparentă și reală. Experimental, la studie-

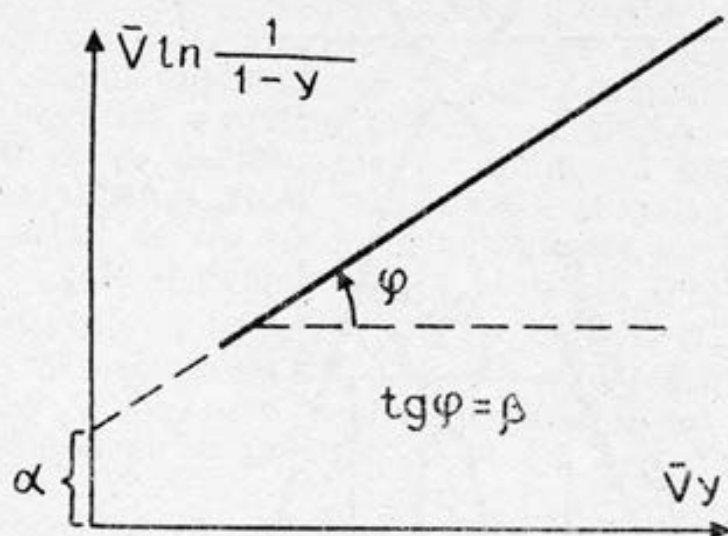


Fig. II.19. Determinarea grafică a valorilor α și β

rea procesului de cataliză eterogenă se determină constanta de viteză aparentă k^* . Deci ecuația lui Arrhenius va fi:

$$\frac{d \ln k^*}{dt} = \frac{E^*}{RT^2} \quad (\text{II.171})$$

unde E^* reprezintă energia de activare aparentă. Din (II.163) rezultă:

$$k^* = k K \quad (\text{II.172})$$

sau

$$k^* = k \, k_1/k_2 \quad (\text{II.173})$$

unde: k_1 — constanta de adsorbție; k_2 — constanta de desorbție.

Dependența constantelor k , k_1 și k_2 de temperatură poate fi reprezentată prin următoarele expresii:

$$k = C e^{-E_a/RT} \quad (\text{II.174})$$

$$k_1 = C_1/\sqrt{T} \quad (\text{II.175})$$

$$k_2 = C_2 e^{-\lambda/RT} \quad (\text{II.176})$$

unde: C , C_1 și C_2 — factorii preexponențiali, λ — căldura de adsorbție a complexului activat.

Considerând că k_1 , practic, nu depinde de temperatură, și introducând (II.174), (II.175), (II.176) în (II.173), la logaritmare și diferențiere după temperatură se obține:

$$\frac{d \ln k^*}{dT} = \frac{E_a - \lambda}{RT^2} \quad (\text{II.177})$$

Din (II.177) și (II.171) rezultă:

$$E^* = E_a - \lambda \quad (\text{II.178})$$

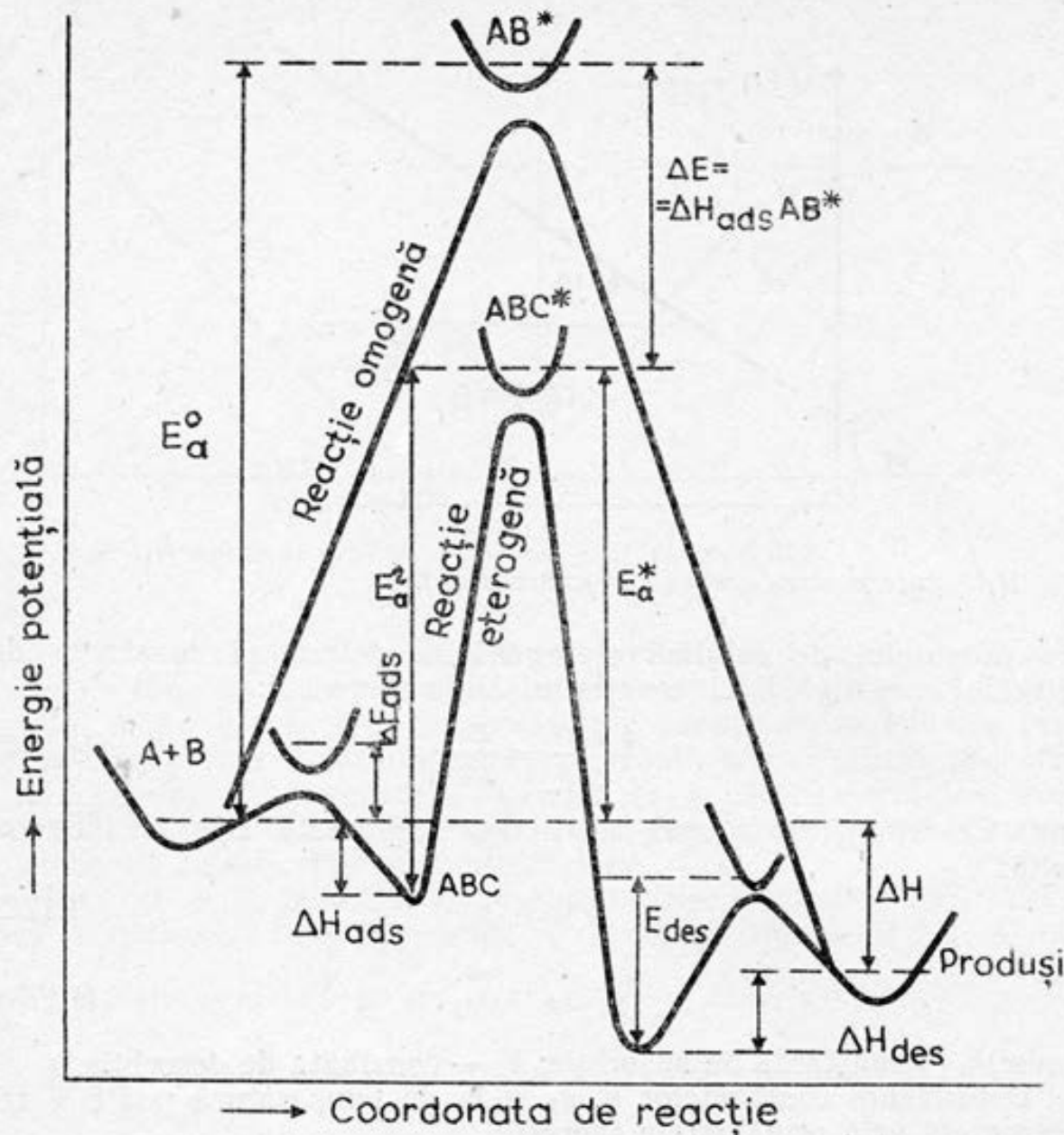
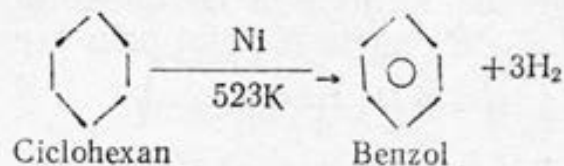


Fig. II.20. Profilul energetic al reacției $A+B \rightarrow \text{Produs}$ necatalizate și catalizate prin catalizatorul C : E_a^0 — energia de activare a reacției omogene; E_a^r — energia de activare reală a reacției catalizate; E_a^* — energia de activare aparentă

Deci, energia de activare aparentă se deosebește de cea reală prin căldura de adsorbție a complexului activat λ . Evoluția sistemului de la starea inițială (reactanți) la starea finală (produs de reacție) poate fi redată cu ajutorul diagramei energie potențială—coordonată de reacție (figura II.20).

Noțiuni de teorii ale centrilor activi în cataliza eterogenă. Teoria multipletelor elaborată de A. A. Balandin (1929) este bazată pe două principii: principiul corespondenței geometrice sau de structură și principiul corespondenței energetice. Esența principiului corespondenței geometrice rezultă din următoarea premisă a multi-

pletelor: centrul activ catalitic constă dintr-un număr determinat de centri de adsorbție (multiplet) dispuși în corespondență geometrică cu atomii din molecula ce suferă transformarea catalitică. Baza experimentală a acestui principiu a alcătuit-o rezultatele studierii reacțiilor de dehidrogenare catalitică a hidrocarburilor naftenice pe catalizatori de nichel, platină și paladiu suportați. S-a stabilit că astfel de reacții de dehidrogenare au loc numai pe catalizatorii la care distanțele dintre atomi în rețeaua cristalină au valori în intervalul 2,77 Å (Pt)—2,49 Å (Ni). De rând cu aceasta s-a stabilit că reacțiile au loc numai pentru ciclurile naftenice formate din șase atomi, care în urma procesului pot să se transforme în cicluri aromatice. De exemplu:



Deci centrii activi din atomi sau ioni formează, conform presupunerilor lui Balandin, pe suprafața catalizatorului anumite aranjamente geometrice bine definite, pe care sunt adsorbite moleculele reactanților cu structură corespunzătoare. Numai în așa caz va avea loc reacția catalitică. Grupele de atomi superficiali activi se numesc multiple (când grupul conține doi atomi activi — se numește dublet, trei — triplet, șase — sextet și în general — multiplet).

De exemplu, dehidrogenarea ciclohexanului pe un centru sextet schematic se poate reda astfel (vezi figura II.21):

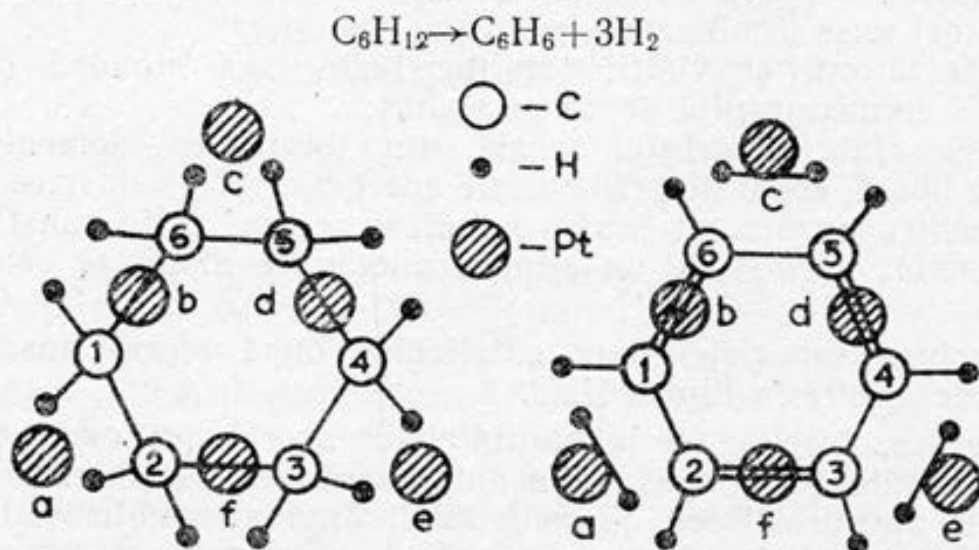
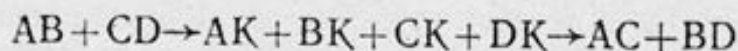


Fig. II.21. Schema dehidrogenării ciclohexanului pe un centru sextet

Esența principiului corespondenței energetice constă în corespondența energiilor de legătură a atomilor în moleculele reactanților, produșilor și în complexul multiplet. De exemplu, în reacția:



care se desfășoară după schema



suma energiilor de legătură a legăturilor, care se rup sau se formează în substanțele inițiale, poate fi scrisă sub forma:

$$S = \Delta H_{AB} + \Delta H_{CD} + \Delta H_{AC} + \Delta H_{BD} \quad (\text{II.179})$$

iar suma energiilor de legătură a atomilor cu catalizatorul va fi:

$$q = \Delta H_{AK} + \Delta H_{BK} + \Delta H_{CK} + \Delta H_{DK} \quad (\text{II.180})$$

Efectul termic al etapei de formare a complexului multiplu ΔH_1 și de descompunere a lui ΔH_2 poate fi redat prin expresiile:

$$\Delta H_1 = \Delta H_{AB} + \Delta H_{CD} - q \quad (\text{II.181})$$

$$\Delta H_2 = q - \Delta H_{AC} - \Delta H_{BD} \quad (\text{II.182})$$

Efectul catalitic maxim va fi când $\Delta H_1 = \Delta H_2$ sau când $q = 1/2 S$ (suma energiilor de legătură a atomilor cu catalizatorul trebuie să fie egală cu semisuma energiilor de legătură a atomilor în moleculele reactanților). Când valoarea q este mai mare sau mai mică decât $1/2 S$, crește energia de activare (efectul termic) a uneia din stadii a procesului de cataliză (etapa de formare sau de descompunere a complexului multiplu) și viteza globală de reacție scade.

Teoria ansamblelor active propusă de N. I. Kobozev (1939) este aplicabilă în cazul catalizatorilor depuși pe suport. La baza teoriei au fost puse următoarele premise:

a) purtătorul activității catalitice este faza atomică (precrisalină) a catalizatorului depus pe suport;

b) suprafața suportului constă din totalitatea domeniilor de migrare liberă, separate prin bariere energetice și geometrice.

c) pentru un anumit proces catalizat centrul activ constă dintr-un ansamblu format de un anumit număr de atomi ai catalizatorului.

Structura suprafeței unui catalizator după teoria ansamblelor este reprezentată în figura II.22.

Spre deosebire de teoria multiplu, teoria ansamblelor active dă posibilitate de a calcula, din date experimentale, numărul domeniilor de migrare liberă Z_0 , activitatea unui ansamblu n -atomic și numărul de atomi într-un centru activ n . Expresiile corespunzătoare se obțin pornind de la ecuațiile care reprezintă activitățile globale A_n și specifice a_n ale ansamblelor active n atomice (prin folosirea numărului de atomi N de catalizator depuși la suprafața unui gram de suport).

$$A_n = r_n Z_0 \frac{1}{n!} \left(\frac{N}{Z_0} \right)^n e^{-N/Z_0} \quad (\text{II.183})$$

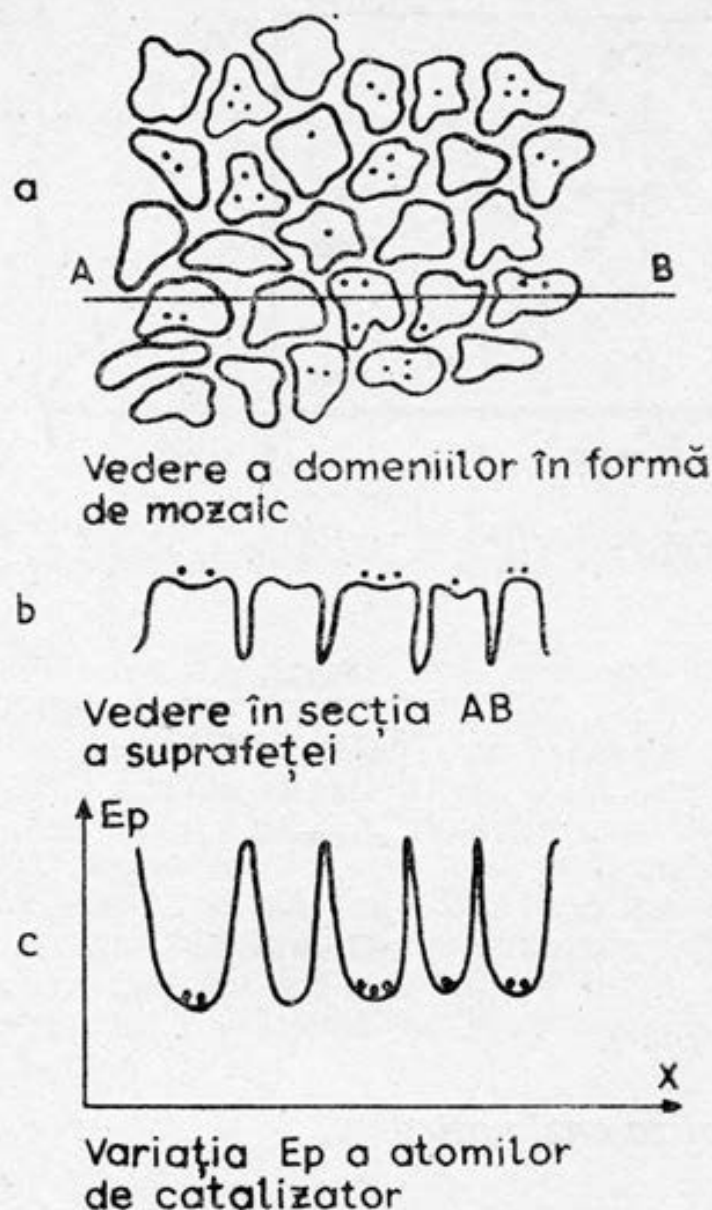


Fig. 11.22. Structura suprafeței unui catalizator după teoria ansamblelor

$$a_n = \frac{A_n}{N} = r_n \frac{1}{n!} \left(\frac{N}{Z_0} \right)^{n-1} e^{-N/Z_0} \quad (11.184)$$

unde: Z_0 — numărul domeniilor de migrare liberă de pe suprafața unui gram de suport; r_n — activitatea unui ansamblu n atomic.

Experimental s-a stabilit, că dependența activității catalitice globale și specifice de numărul de atomi N de catalizator depuși la suprafața unui gram de suport (sau de gradul de acoperire α) reprezintă un maximum (figura 11.23). Deci din ecuațiile diferențiale

$$\frac{dA_n}{dN} \text{ și } \frac{da_n}{dN}$$

la maximum se obține:

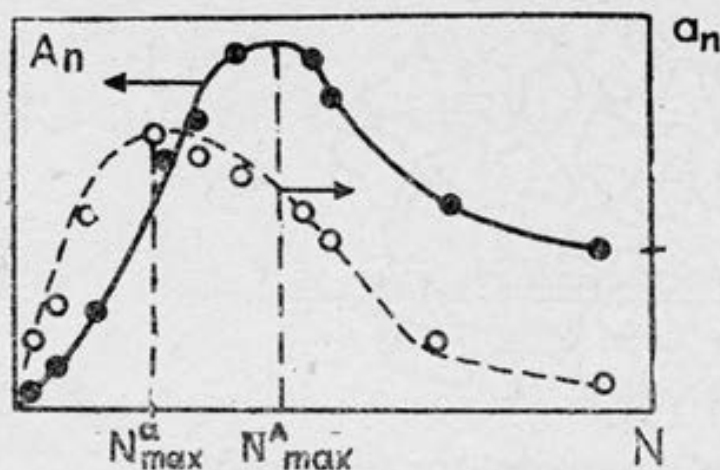


Fig. II.23. Dependențele $A_n=f(N)$ și $a_n=f(N)$

$$n = \frac{N_{A, \max}}{N_{A, \max} - N_{a, \max}} \quad (II.185)$$

și

$$Z_0 = N_{A, \max} - N_{a, \max} \quad (II.186)$$

Introducând valorile n și Z_0 în (II.184) sau (II.183), poate fi calculată și activitatea unui ansamblu n atomic r_n .

II.1.11. Cataliza enzimatică

Reacțiile catalitice la care catalizatorii poartă nume de enzime se numesc enzimatic. Enzimele sunt produși ai organismelor vii și prezintă niște substanțe macromoleculare formate dintr-un suport proteic, pe care este fixată o grupă prostetică (care, de regulă, joacă rolul determinant în acțiunea catalitică a enzimei). Acțiunea catalitică a enzimelor are loc în mediul apos, la temperatura corpurilor vii. Enzimele se caracterizează printr-o mare eficiență și specificitate. De exemplu, 1 mol de enzimă care poartă numele de catalază descompune într-o secundă $2 \cdot 10^5$ mol H_2O_2 , care se formează în organisme vii. Ca exemplu de specificitate poate servi enzima ureaza, care activează hidroliza ureei, dar nu exercită nici o acțiune asupra derivaților ei. Activitatea catalitică a enzimelor în mare măsură depinde de pH-ul mediului, deoarece grupele acidobazice ale enzimei la cataliză trebuie să capete o anumită stare de ionizare și deci fiecare enzimă are un pH optim de acțiune. O proprietate caracteristică a enzimelor este și marea sensibilitate față de variațiile de temperatură (încălzite peste o anumită temperatu-

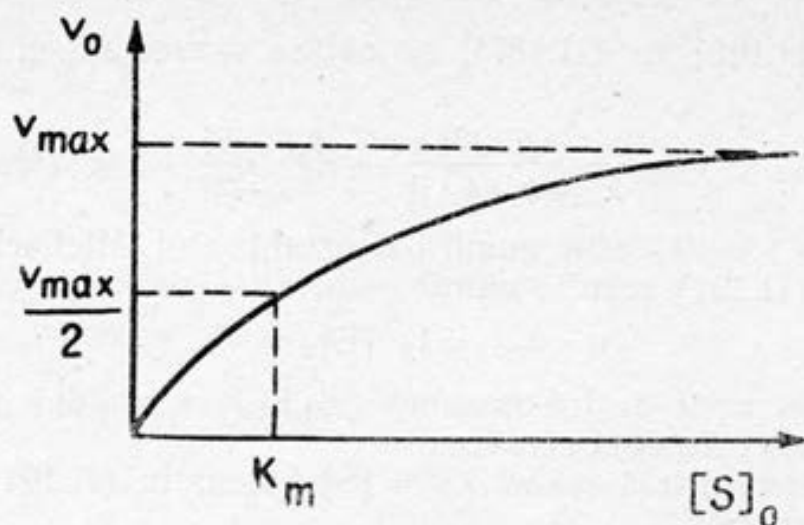
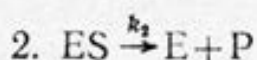


Fig. II.24. Variația vitezei inițiale de reacție cu concentrația substratului

ră, își pierde activitatea. De regulă, scăderea activității enzimelor începe de la 308 K).

Cinetica și mecanismul de reacție. Vom examina un caz din cele mai simple, când enzima E catalizează transformarea unei singure substanțe (substratul S). La astfel de proces viteza de reacție, când concentrația enzimei este fixată, mai întâi crește direct proporțional cu concentrația substratului, iar începând cu 0 $[S]_0$ capătă o valoare maximă, care rămâne constantă o dată cu mărirea ulterioară a concentrației substratului (figura II.24). Cinetica reacțiilor enzimatice poate fi explicată pe baza mecanismului propus de Michaelis și Menten (1913):



unde: ES — o combinație activă intermediară (compus complex);
P — produsul de reacție.

Viteza de reacție

$$v = k_2 [ES] \quad (II.187)$$

La condițiile de staționaritate

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1 [E] [S] - k_{-1} [ES] - k_2 [ES] = 0 \quad (II.188)$$

Ținând cont de faptul că

$$[E]_0 = [E] + [ES] \quad (II.189)$$

și introducând (II.189) în (II.188), pentru $[ES]$ se obține:

$$[ES] = \frac{k_1 [E]_0 [S]}{k_{-1} + k_2 + k_1 [S]} \quad (II.190)$$

Introducând (II.190) în (II.187), se obține expresia pentru viteza de reacție:

$$v = \frac{k_1 k_2 [E]_0 [S]}{k_{-1} + k_2 + k_1 [S]} = \frac{k_2 [E]_0 [S]}{K_m + [S]} \quad (\text{II.191})$$

unde $K_m = (k_{-1} + k_2)/k_1$ este numită constanta lui Michaelis. Când $[S] \gg K_m$, din (II.191) rezultă că

$$v = v_{\max} = k_2 [E]_0 \quad (\text{II.192})$$

deci viteza de reacție devine maximă (v_{\max}), iar ordinul de reacție în raport cu $[S]_0$ este egal cu zero.

Pentru viteza inițială (când $[S] = [S]_0$) ecuația (II.191) se poate scrie sub forma:

$$v = \frac{k_2 [E]_0}{(K_m/[S]_0) + 1} \quad (\text{II.193})$$

Deci, când $[S]_0 = K_m$, atunci

$$v_0 = k_2 [E]_0 / 2 \quad (\text{II.194})$$

sau

$$v_0 = v_{\max} / 2 \quad (\text{II.195})$$

Astfel din graficul care reprezintă dependența vitezei de reacție de concentrația substratului se pot determina viteza maximă v_{\max} și constanta lui Michaelis K_m (figura II.24). Ecuația (II.193) poate fi scrisă sub forma:

$$v_0 = \frac{V_{\max}}{(K_m/[S]_0) + 1} \quad (\text{II.196})$$

sau

$$1/v_0 = \frac{1}{v_{\max}} + \frac{K_m}{v_{\max}} \cdot \frac{1}{[S]_0} \quad (\text{II.197})$$

Cunoscând valorile v_{\max} , din ecuația (II.194) se determină și constanta k_2 .

Capitolul II.2

LUCRĂRI DE LABORATOR

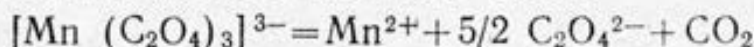
A. Studiarea cineticii reacțiilor chimice

Scopul lucrărilor: determinarea vitezei de reacție, a ordinului de reacție, a timpului de înjumătățire, a constantei de viteză și a energiei de activare.

Lucrarea 1

Studiarea reacției de descompunere a ionilor complecși $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$

Ionii complecși $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ în soluții apoase se descompun prin formarea ionilor de Mn^{2+} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ și dioxid de carbon. Aceasta este o reacție ireversibilă de ordinul unu. Ecuația chimică generală a acestei reacții poate fi scrisă sub forma:



Deoarece ionii complecși $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ dau soluției o culoare cafenie-deschis ($\lambda_{\text{max}} = 440 \text{ nm}$), iar produșii de reacție sunt incolori, pentru studiarea procesului de descompunere a $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ poate fi aplicată metoda spectrofotometrică. Experimental se stabilește valoarea densității optice a soluției A (sau variația densității optice ΔA) în decursul reacției (la diferite intervale de timp Δt). Aceste date experimentale prezentate sub formă grafică ($A = f(t)$) reprezintă curba cinetică a procesului studiat. Pentru calculul vitezei de reacție se folosește expresia:

$$v = \frac{\Delta A}{\Delta t \cdot \varepsilon \cdot l} \quad (\text{II.198})$$

unde $\varepsilon = 70 \text{ l/mol} \cdot \text{cm}$, iar constanta de viteză:

$$k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{A_0}{A} \quad (\text{II.199})$$

unde A_0 și A sunt densitățile optice ale soluției la începutul reacției și, corespunzător, la timpul t (densitatea optică a soluției fiind direct proporțională cu concentrația ionului $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$). Densitatea optică a soluției reactantului se determină cu ajutorul fotolorimetrului (sau spectrofotometrului).

Colorimetrul fotoelectric de concentrații CFC-2 . Aspectul exte-

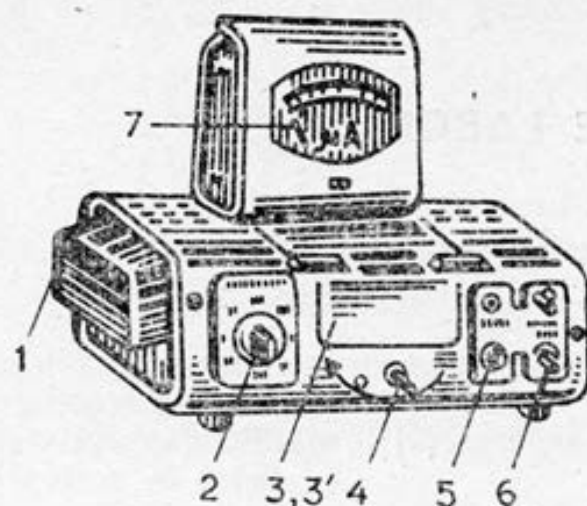


Fig. 11.25. Aspectul exterior al colorimetrului fotoelectric CFC-2: 1 — sursă de lumină; 2 — mâner de introducere a filtrelor de lumină; 3 — secție de cuve; 3' — capac al secției de cuve; 4 — mâner de introducere a cuvelor cu soluție de cercetat sau cu soluție de etalon (sau probă martor); 5 — mâner «Sensibilitatea»; 6 — mâner de reglare a aparatului la 100% trecere; 7 — microampermetru

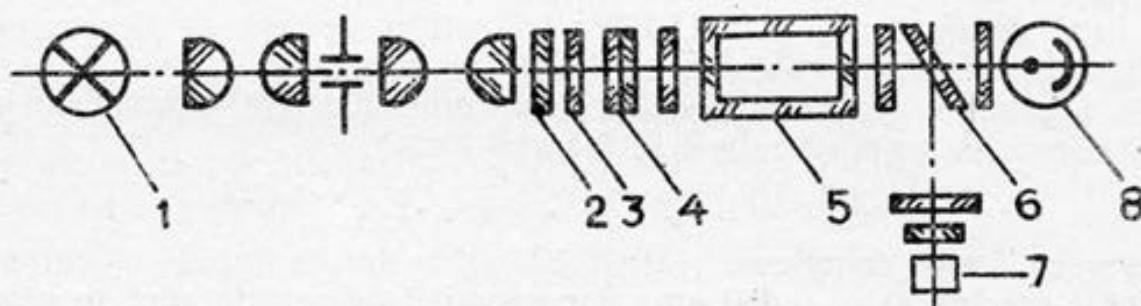


Fig. 11.26. Schema optică a colorimetrului fotoelectric CFC-2: 1 — sursă de lumină; 2 — filtru de lumină de protecție; 3 — filtru de lumină neutral; 4 — filtru de lumină cu culori; 5 — cuvă cu soluția de cercetat sau cu soluția etalon; 6 — clin (placă) care împarte fluxul luminos în două fascicule; 7 — fotodiodă; 8 — fotoelement.

rior al colorimetrului fotoelectric CFC-2 și schema optică sunt prezentate în figurile 11.25 și 11.26.

Modul de efectuare a măsurătorilor la colorimetrul fotoelectric CFC-2*

I. Alegerea filtrului de lumină. Filtrele de lumină se aleg pornind de la valoarea lungimii de undă, care corespunde maximului de absorbție λ_{\max} , nm, pentru substanța cercetată și caracteristicile spectrale ale filtrelor de lumină ale colorimetrului CFC-2 (tabelul 11.3).

* Schema și ordinea de lucru la spectrofotometre sunt prezentate în cartea: M. I. Bulatov, I. A. Kalinkin. Prakticheskoe rukovodstvo po fotometricheskim metodam analiza. L., 1986. S. 169.

Tabelul 11.3. Caracteristicile spectrale ale filtrelor de lumină ale colorimetrului fotoelectric CFC-2

Marca- rea pe disc	Marcarea filtrului de lumină	Lungimea de undă care corespunde valorii maxime de trecere, nm	Semilăţimea bandei de trecere, nm
1	2	3	4
1	315	315±5	35±15
2	364	364±5	25±10
3	400	400±5	45±10
4	440	440±10	40±15
5	490	490±10	35±10
6	540	540±10	25±10
7	590	590±10	25±10
8	670	670±5	20±5
9	750	750±5	20±5
10	870	870±5	25±5
11	980	980±5	25±5

De exemplu, când λ_{\max} pentru substanţa cercetată este de 490 nm, se alege filtrul de lumină cu marcarea 490. Iar când valoarea λ_{\max} nu corespunde întocmai marcării filtrului de lumină, se alege cea care este mai aproape de valoarea λ_{\max} (de exemplu, când $\lambda_{\max} = 500$ nm, se alege filtrul de lumină cu marcarea 490, deoarece valoarea 500 este mai aproape de valoarea 490 decât de 540).

II. Alegerea cuvei. Cuvă se alege în aşa mod, încât densitatea optică a soluţiei substanţei cercetate să capete valorile de la 0,4 până la 0,6 (în acest caz greşeala măsurărilor nu întrece 1 %).

La studierea cineticii reacţiilor chimice densitatea optică a soluţiei se schimbă continuu. În cazul când densitatea optică a soluţiei este mare, se alege o cuvă cu lungime mică, iar când valoarea densităţii optice a soluţiei este mică, se alege cuvă cu lungime mare.

Aparatele CFC-2 sunt completate cu următoarele cuve:

Lungimea cuvei, mm	50	30	20	10	5	3	1
Volumul cuvei, cm ³	20	14	9	5	2,3	1,4	0,5

III. Modul de efectuare a măsurărilor la determinarea concentraţiilor substanţei (vezi figura 11.25). 1. Pregătirea aparatului de lucru.

a) Aparatul se conectează la reţeaua de curent, iar măsurările se încep după 15—20 min (necesare pentru stabilizarea aparatului). În acest timp secţia de cuve 3 trebuie să fie deschisă.

b) Introducem filtrul de lumină colorat necesar pentru măsurare (cu ajutorul mânerului 2).

c) Se stabileşte sensibilitatea minimă a colorimetrului. Pentru

aceasta mânerul 5 se introduce în poziția 1, iar mânerul 6 în poziția extremă din stânga.

d) Înainte de a efectua măsurătorile și la comutarea fotoreceptorilor (prin intermediul mânerului 5) se verifică stabilirea arătătorului microampermetrului la 0 după scara de trecere T , când capacul secției de cuve este deschis. La deplasarea arătătorului de la poziția 0, el se aduce la «zero» prin intermediul potențiometrului «zero».

2. Măsurarea densității optice (vezi figura II.25).

a) În secția de cuve 3, în calea fascicului luminos se plasează cuva cu soluție etalon.

b) Se închide capacul secției de cuve 3'.

c) Cu ajutorul mânerelor 5 («Sensibilitatea») și 6 (stabilire 100 «Aproximativ» și «Precis») se stabilește diviziunea 100 la scara colorimetrului.

d) Prin învârtirea mânerului 4 cuva cu soluție etalon se schimbă prin cuva cu soluție de cercetat (ambele cuve sunt de aceeași dimensiuni).

e) După scara colorimetrului D se citește densitatea optică a soluției.

f) Măsurătorile se efectuează de 3—5 ori și se determină valoarea medie a densității optice a soluției cercetate.

Modul de lucru

Reactivii: KMnO_4 (0,02 mol/l), MnSO_4 (0,2 mol/l); $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (0,2 mol/l). La amestecarea acestor reactanți de anumite concentrații (prezentate în continuare) în soluții apoase se obțin ioni complecși $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$.

Aparatele și instalația: fotocolorimetrul și instalația, care include vasul de reacție, agitatorul magnetic și termostatul (figura II.27).

I. Determinarea vitezei de reacție. Amestecul de reacție, care conține concentrațiile necesare de KMnO_4 , MnSO_4 și $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (variantele posibile se propun în continuare), se introduce într-un vas termostatat (temperatura de la 298 K până la 313 K este indicată de profesor), figura II.27.

Varianta I. În vas se introduce succesiv 2 ml de MnSO_4 de concentrația 0,2 mol/l (concentrația în mediul de reacție de MnSO_4 va fi 0,02 mol/l, deoarece volumul general al amestecului este de 20 ml), 14 ml de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ de concentrație 0,2 mol/l, după care se pun în funcțiune agitatorul magnetic și termostatul (temperatura este indicată de profesor). După termostatarea acestui amestec în decursul a 10—15 min se adaugă 4 ml de KMnO_4 de concentrația 0,02 mol/l. Momentul în care se adaugă soluția de KMnO_4 , se consideră începutul reacției, punându-se în funcțiune cronometrul. Peste fiecare 1—2 min în decursul reacției din vasul de reacție se iau probe cu ajutorul pipetei, care se introduc într-o cuvă de 10 mm (sau de 5 mm, în dependență de concentrația inițială a reactantului, ast-

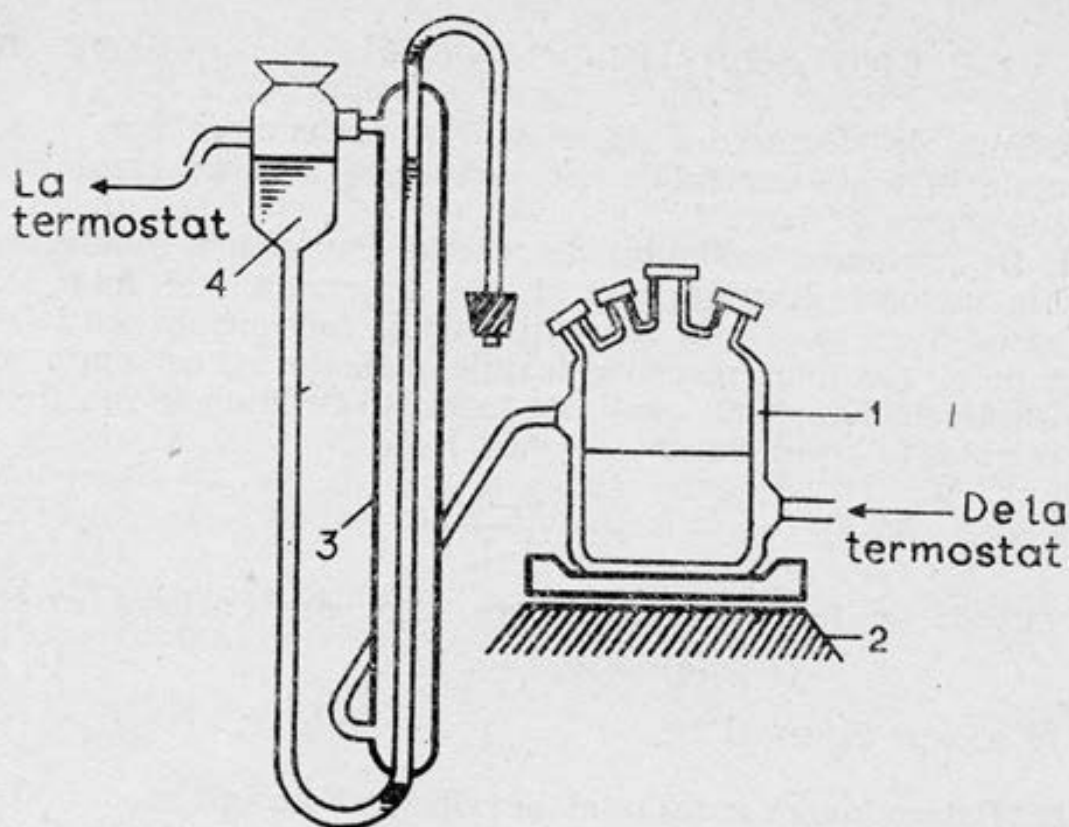


Fig. II.27. Schema instalației pentru studierea cineticii reacțiilor în fază lichidă: 1 — vas de reacție termostatat; 2 — agitator magnetic; 3 — biuretă gradată; 4 — vas comunicant

fel încât valoarea densității optice măsurate să fie în limitele $0,8 < A < 1,4$) și cu ajutorul fotocolorimetrului (cu folosirea filtrului albastru de lumină — $\lambda = 440 \text{ nm}$) se determină valoarea densității optice. După măsurarea densității optice soluția din cuvă se varsă înapoi în vasul unde are loc reacția. Experiența se întrerupe, când densitatea optică a soluției devine mai mică de 0,1 unități. Datele obținute se introduc în tabelul II.4. Aceste date se prezintă și în formă grafică ($A = f(t)$).

Viteza de reacție se calculează pe baza variației densității optice a soluției în primele 4 min de la începutul reacției prin folosirea expresiei (II.198).

*Varianta II**. $[\text{MnSO}_4] = 0,15 \text{ mol/l}$ ($[\text{MnSO}_4]$ în mediul de reacție și, corespunzător, concentrația inițială a ionilor $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ va fi $0,015 \text{ mol/l}$); $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 0,15 \text{ mol/l}$; $[\text{KMnO}_4] = 0,015 \text{ mol/l}$.

Varianta III. $[\text{MnSO}_4] = 0,1 \text{ mol/l}$ ($[\text{MnSO}_4]$ în mediul de reacție va fi $0,01 \text{ mol/l}$); $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 0,1 \text{ mol/l}$, $[\text{KMnO}_4] = 0,01 \text{ mol/l}$.

Varianta IV. $[\text{MnSO}_4] = 0,075 \text{ mol/l}$ ($[\text{MnSO}_4]$ în mediul de reacție va fi $0,0075 \text{ mol/l}$); $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 0,075 \text{ mol/l}$; $[\text{KMnO}_4] = 0,0075 \text{ mol/l}$.

Varianta V. $[\text{MnSO}_4] = 0,05 \text{ mol/l}$ ($[\text{MnSO}_4]$ în mediul de re-

* Se îndeplinesc variantele numite de profesor.

acție va fi 0,005 mol/l); $[H_2C_2O_4] = 0,05$ mol/l; $[KMnO_4] = 0,005$ mol/l.

Ordinea de efectuare a experienței și prelucrarea datelor experimentale la toate variantele este aceeași (ca și în cazul descris mai sus pentru varianta I).

II. Determinarea ordinului de reacție. Experiența se efectuează conform metodei descrise în p. I. Se determină mai întâi viteza de reacție (vezi p. I) la, cel puțin, două concentrații inițiale ale reactantului (se folosesc concentrațiile indicate în, cel puțin, două dintre cele cinci variante analizate în p. I). Ordinul de reacție poate fi calculat folosind metoda lui van't Hoff:

$$n = \frac{\lg v_2 - \lg v_1}{\lg C_2 - \lg C_1} \quad (II.200)$$

sau metoda grafică corespunzătoare, care are la bază expresia:

$$\lg v = \lg k + n \lg C \quad (II.201)$$

($n = \operatorname{tg} \alpha$, vezi figura II.2).

III. Determinarea constantei de viteză. Folosind modul descris în p. I și rezultatele obținute pentru varianta numită de profesor (una din cele aduse în p. I), se calculează constanta de viteză

$$k = \frac{2,3}{t} \lg \frac{A_0}{A} \quad (II.202)$$

pentru toate valorile densității optice determinate experimental (vezi tabelul II.4). După valorile obținute ale constantelor se calculează constanta medie k_m . Constanta medie se determină și prin metoda grafică (se reprezintă dependența $\lg \frac{A_0}{A} = f(t)$). În acest caz $k = 2,303 \operatorname{tg} \alpha$.

IV. Determinarea timpului de înjumătățire. Se efectuează experiența ca și în cazul descris în p. I pentru una (sau mai multe) din concentrațiile alese ale reactanților (variantele sunt indicate de profesor). Rezultatele se prezintă sub forma grafică ($A = f(t)$) din care se determină timpul de înjumătățire τ ca timp în care concentrația inițială a reactantului $[Mn(C_2O_4)_3]^{3-}$ se reduce la jumătate ($t = \tau$, când $A = A_0/2$). Timpul de înjumătățire se calculează și prin folosirea expresiei:

$$\tau = \frac{2,303 \lg 2}{k} \quad (II.203)$$

(deoarece reacția este ireversibilă de ordinul unu). Valoarea constantei de viteză se calculează la fel ca și în cazurile analizate în p. III sau se folosește mărimea obținută după efectuarea calculelor p. III (pentru aceleași concentrații ale reactantului).

V. Determinarea energiei de activare. Pentru determinarea energiei de activare reacția de descompunere a ionilor de oxalat de

mangan (folosind concentrațiile aduse în unul din variantele descrise în p. I. după indicația profesorului) se execută la trei (sau două) temperaturi (de la 298 până la 313 K) numite de profesor. Se folosește ordinea de efectuare a experienței descrise în p. I. Din datele experimentale se calculează mai întâi valorile k_m la temperaturile date, iar apoi și E_a , folosind expresia (II.81):

$$E_a = \frac{2,3RT_1T_2 \lg(k_2/k_1)}{T_2 - T_1}$$

unde k_2 și k_1 sunt constantele medii de viteză la temperaturile T_2 și, corespunzător, T_1 . Când viteza de reacție (constanta de viteză) se determină la trei (sau mai multe temperaturi), pentru determinarea E_a se folosește metoda grafică ($E_a = -2,303 R \lg \alpha$, figura II.11).

VI. Evaluarea erorilor de măsurare. Erorile relative pot fi calculate cu ajutorul expresiilor:

$$\frac{\Delta v}{v} = \frac{2 \Delta A}{A_2 - A_1} + \frac{2 \Delta t}{t_2 - t_1} \quad (\text{II.204})$$

$$\frac{\Delta k}{k} = \frac{\Delta t}{t} + \frac{\Delta A}{A_0 2,3 \lg A_0/A} + \frac{\Delta A}{A 2,3 \lg A_0/A} \quad (\text{II.205})$$

$$\frac{\Delta E}{E} = \pm \left[\frac{1}{\ln k_2/k_1} \left(\frac{\Delta k_1}{k_1} + \frac{\Delta k_2}{k_2} \right) + \frac{(T_1^2 + T_2^2) \Delta T}{(T_2 - T_1) T_1 T_2} \right] \quad (\text{II.206})$$

Forma de prezentare a rezultatelor

Tabelul II.4. Viteza de reacție (pentru fiecare experiență)
Concentrația reactanților:

... ml soluție de MnSO_4 cu concentrația ... mol/l (concentrația în mediul reactant este de ... mol/l);
... ml soluție de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ cu concentrația de ... mol/l;
... ml soluție KMnO_4 cu concentrația de ... mol/l;
Temperatura = ... K.

t, s	A	$v, \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}}$	$\lg \frac{A_0}{A}$	$k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{A_0}{A}$	k_m		$k_m + \Delta k_m$	τ	
					calc.	graf.		calc.	graf.

Se trasează graficele $A = f(t)$; $\lg \frac{A_0}{A} = f(t)$.

Tabelul II.5. Ordinul de reacție

$[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}, \text{ mol/l}$	
$v, \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}}$	

Se trasează graficul $\lg v = f \lg (C)$.

Tabelul II.6. Energia de activare

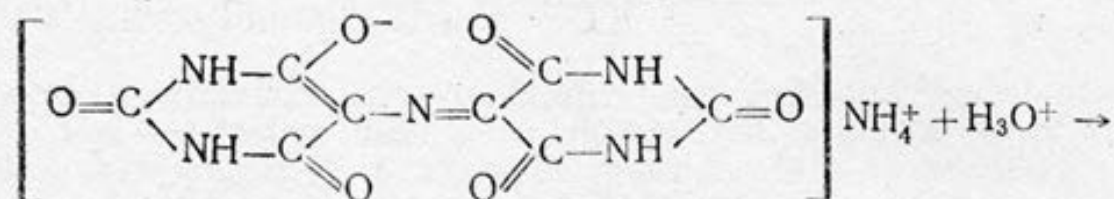
T_1	k_1	T_2	k_2	T_3	k_3	E_a		$E_a + \Delta E_a$
						calc.	graf.	

Se trasează graficul $\lg k = f(1/T)$.

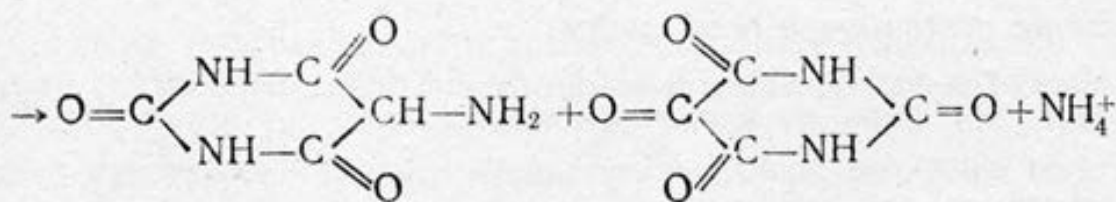
Lucrarea 2

Studierea reacției de descompunere a murexidului în mediu acid

În mediu acid murexidul se descompune:



Murexid



Uramil

Aloxan

Viteza de reacție a acestui proces în mediu acid se descrie cu o ecuație cinetică caracteristică pentru reacții de ordinul unu:

$$v = kC_m \quad (\text{II.207})$$

unde: C_m — concentrația murexidului; k — constanta aparentă de viteză, care include și concentrația H^+ :

$$k = k_0 C_{\text{H}^+} \quad (\text{II.208})$$

(În mediu acid $C_{\text{H}^+} \gg C_m$ și deci schimbul concentrației ionilor H^+ în decursul reacției poate fi neglijat, iar valoarea C_{H^+} , inclusă ca parte componentă a constantei k).

Din (II.208) rezultă că k_0 este constanta reală de viteză egală cu k , când $C_{\text{H}^+} = 1 \text{ mol/l}$.

Soluția apoasă de murexid are culoare violetă, iar produșii (ura-

milul și aloxanul) sunt incolori. Deci pentru studiul cinetic al reacției de descompunere a murexidului poate fi aplicată metoda spectrofotometrică (descrisă în lucrarea 1).

Modul de lucru

Utilajul și reactivii: fotolorimetrul și instalația care include vasul pentru efectuarea reacției, agitatorul magnetic și termostatul (figura II.27), murexid ($1 \cdot 10^{-3}$ mol/l), HCl (0,1 mol/l).

I. Determinarea vitezei de reacție. Se pregătește colorimetrul pentru a efectua măsurătorile (ordinea este descrisă în lucrarea 1).

Varianta I. În vasul termostată (figura II.27) se introduc succesiv 2 ml de murexid cu concentrația de $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l (concentrația în mediul de reacție a murexidului va fi de $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l, deoarece volumul amestecului de reacție este de 20 ml), 17,0 ml de apă bidistilată, apoi se pun în funcțiune termostatul (temperatura poate fi de la 298 până la 313 K și este indicată de profesor) și agitatorul magnetic. După termostatarea amestecului timp de 10–15 min, se adaugă 1,0 ml HCl cu concentrația de 0,1 mol/l. Acest moment se consideră începutul reacției (se introduce în funcțiune cronometrul). La intervale egale de timp (2 min) cu ajutorul pipetei se iau probe din vasul de reacție, se introduc în cuva cu grosimea de 10 mm și cu ajutorul fotolorimetrului (se folosește filtrul de lumină verde $\lambda = 540$ nm) se determină densitatea optică a soluției (schema optică și ordinea de efectuare a măsurătorilor cu fotolorimetrul sunt descrise în lucrarea 1). Reacția se întrerupe, când valoarea densității optice este mai mică de 0,1 unități. Datele experimentale se prezintă în tabel și în mod grafic (la fel ca în lucrarea 1).

Viteza de reacție se calculează, folosind expresia (II,198) (pentru murexid $\epsilon_{518} = 1,05 \cdot 10^4$ l/mol·cm, $\epsilon_{540} = 6,7 \cdot 10^3$ l/mol·cm).

Variantele II, III, IV, V: În vasul de reacție se introduc corespunzător un volum de 4; 3; 1,5 sau 1 mililitru de murexid cu concentrația de $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l (în mediul de reacție concentrația murexidului va fi egală respectiv cu $2 \cdot 10^{-4}$ mol/l, $1,5 \cdot 10^{-4}$ mol/l, $7,5 \cdot 10^{-5}$ mol/l și $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l), corespunzător un volum de 15,0; 16,0; 17,5 și 18,0 ml de apă bidistilată și în fiecare caz câte 1,0 ml de HCl cu concentrația de 0,1 mol/l (volumul general al amestecului de fiecare dată este de 20 ml).

Determinarea ordinului de reacție, constantei de viteză, timpului de înjumătățire, energiei de activare și aprecierea erorilor de măsurare se efectuează la fel ca și în lucrarea 1 (p. II, III, IV, V, VI).

VII. Determinarea valorii constantei reale de viteză k_0 . Experimenta se efectuează în ordinea descrisă în p. I cu folosirea aceleiași concentrații de murexid și a trei concentrații diferite de HCl (la prima reacție se adaugă 1,2 ml de HCl cu concentrația de 0,1 mol/l, la a doua 0,6 ml și la a treia 0,3 ml, schimbând concomitent mărimea volumului de apă, care se adaugă ca volumul general

al amestecului să fie egal cu 20 ml). După rezultatele obținute se calculează valoarea constantei k , iar, folosind expresia (II.208), sub forma logaritmică

$$\lg k = \lg k_0 + \lg C_{H^+} \quad (\text{II.209})$$

prin metoda grafică ($\lg k = f(\lg C_{H^+})$) se calculează valoarea constantei reale de viteză k_0 .

Forma de prezentare a rezultatelor

Tabelul II.7. Viteza de reacție (pentru fiecare experiență)

Concentrația reactanților:

... ml de soluție de murexid de concentrația ... $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l (concentrația în mediul reactant este de ... mol/l);

... ml de soluție HCl de concentrația de 0,1 mol/l (concentrația în mediul reactant este de ... mol/l);

$T = \dots$ K.

t, s	A	$v, \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}}$	$\lg \frac{A_0}{A}$	$k = \frac{2.303}{t} \lg \frac{A_0}{A}$	k_m		$k_m + \Delta k_m$	τ	
					calc.	graf.		calc.	graf.

Se trasează graficele $A = f(t)$, $\lg \frac{A_0}{A} = f(t)$.

Tabelul II.8. Ordinul de reacție

Concentrația murexidului	
$v, \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}}$	

Se trasează graficul $\lg v = f(\lg C)$:

$n = \dots$

Tabelul II.9. Energia de activare

T_1	k_1	T_2	k_2	T_3	k_3	E_a		$E_a + \Delta E_a$
						calc.	graf.	

Se trasează graficul $\lg k = f(1/T)$.

Tabelul II.10. Constanta reală de viteză

HCl, mol/l		$\lg k_0 = \dots$ $k_0 = \dots$
k		

Se trasează graficul $\lg k = f(\lg C_{H^+})$.

Lucrarea 3

Studierea cineticii de aquație
a ionilor complecși de Co^{3+} (hidroliza acidă)
prin metoda colorimetrică

Reacția de aquație a combinațiilor complexe ale ionilor de Co^{3+} are loc în câteva trepte. În cazul compusului complex *trans*- $[Co(en)_2Cl_2]^+$ (obiectul de studiu al acestei lucrări) schema procesului poate fi reprezentată sub forma:

- $[Co(en)_2Cl_2]^+ + H_2O \rightleftharpoons [Co(en)_2H_2OCl]^{2+} + Cl^-$
- $[Co(en)_2H_2OCl]^{2+} + H_2O \rightleftharpoons [Co(en)_2(H_2O)_2]^{3+} + Cl^-$
- $[Co(en)_2H_2OCl]^{2+} \xrightleftharpoons[+H^+]{-H^+} [Co(en)_2OHCl]^+ \quad \text{Schema (II.13)}$
- $[Co(en)_2(H_2O)_2]^{3+} \xrightleftharpoons[H^+]{-H^+} [Co(en)_2(H_2O)OH]^{2+}$
- $[Co(en)_2OHCl]^+ + H_2O \rightarrow [Co(en)_2(H_2O)OH]^{2+} + Cl^-$

unde en este etilendiamina.

Reacția 2 (substituția ionului al doilea de clor cu H_2O) decurge cu o viteză mult mai mică în raport cu reacția 1, iar reacțiile 3—5 în mediul acid ($pH < 3$), practic, nu au loc. Deci în mediul acid, practic, decurge numai reacția 1. Conform legii fundamentale a cineticii chimice

$$v = k' [Co(en)_2Cl_2]^+ [H_2O] \quad (II.210)$$

Intrucât concentrația apei este mult mai mare decât a ionilor complecși (modificarea ei poate fi neglijată), se poate scrie:

$$v = k [Co(en)_2Cl_2]^+ \quad (II.211)$$

$$(k = k' [H_2O])$$

Deci reacția de aquație a ionilor complecși $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ poate fi considerată ca reacție ireversibilă de ordinul unu. Deoarece curba spectrală a ionilor complecși *trans*- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ în soluții apoase, în regiunea lungimilor de undă 320—560 nm, are un minimum, iar a ionilor *trans*- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{H}_2\text{OCl}]^{2+}$ reprezintă un maximum, viteza reacției de aquație poate fi studiată prin metoda spectrofotometrică (densitatea optică a soluției crește proporțional cu concentrația produsului de reacție).

Modul de lucru

Reactivii necesari: $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$, HNO_3 (0,1 mol/l).

Aparatele și instalația: fotocolorimetrul și instalația, care include vasul de reacție, agitatorul magnetic și termostatul (figura II.27).

I. Determinarea vitezei de reacție. Se pregătește colorimetrul pentru a efectua măsurătorile (ordinea este descrisă în lucrarea I).

Varianta I. În vasul de reacție se introduc 50 ml de HNO_3 cu concentrația de 0,1 mol/l, apoi se pun în funcțiune termostatul (temperatura poate fi de la 293 până la 323 K și este indicată de profesor) și agitatorul magnetic. Se cântărește la balanța analitică cantitatea necesară de substanță $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ ca în mediul de reacție concentrația ionilor complecși să fie de 0,005 mol/l (0,070 g), apoi se introduce în vasul de reacție. Se cronometrează timpul începerii și terminării dizolvării substanței în HNO_3 . Timpul mediu se consideră începutul reacției.

În cazul când reacția are loc la temperaturi mai mici de 313 K, din vasul de reacție se iau (după începerea reacției) 20 ml de soluție, care se introduc pe 3—4 ore într-un alt vas termostatat la 313—323 K (pentru terminarea mai rapidă a reacției și determinarea densității optice finale a soluției A_∞). Peste diferite intervale de timp din vasul de reacție (figura II.27) cu ajutorul pipetei se iau probe (3 după fiecare 5 min, apoi în continuare 3 după fiecare 10 min și 4 după fiecare 30 min), care se introduc în cuva cu grosimea de 10 mm și cu ajutorul fotocolorimetrului (se folosește filtrul de lumină verde $\lambda=540$ nm) se determină densitatea optică a soluției.

Datele experimentale se reprezintă în tabel și grafic (tot așa ca în lucrarea I). Viteza de reacție se calculează, folosind expresia (II.198) ($\epsilon=75$ l/mol·cm).

Variantele II, III, IV, V*. Volumul și concentrația acidului azotic sunt aceleași ca și în varianta I. Se folosesc diferite cantități de substanță $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$: II — 0,042 g (în mediul de reacție concentrația ionilor complecși va fi de 0,003 mol/l; III — 0,056 g (0,004 mol/l); IV — 0,084 g (0,006 mol/l) și V — 0,098 g (0,007 mol/l).

* Se îndeplinește varianta numită de profesor.

Ordinea de efectuare a reacției, măsurătorile, prezentarea datelor experimentale și calculele se efectuează ca și în varianta I (vezi p. I).

Determinarea ordinului de reacție, timpului de înjumătățire, energiei de activare, constantei de viteză

$$k = \frac{2,303}{t} \ln \frac{A_{\infty} - A_0}{A_{\infty} - A_t}$$

unde A_0^* , A_t și A_{∞} sunt densitățile optice ale soluției la începutul reacției, către timpul t și la terminarea reacției) și aprecierea erorilor de măsurare se efectuează la fel ca și în lucrarea A.1 (p. II, III, IV, V)**.

Forma de prezentare a rezultatelor

Tabelul II.11. Constanta de viteză (pentru fiecare experiență)

Concentrația reactanților:

... ml de soluție de acid azotic cu concentrația de 0,1 mol/l;

... g de $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$;

$T = \dots$ K.

t , s	A	v , mol/l·s	$A_{\infty} - A_0$	$A_{\infty} - A_t$	$\lg \frac{A_{\infty} - A_0}{A_{\infty} - A_t}$	$k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{A_{\infty} - A_0}{A_{\infty} - A_t}$	k_m		$k_m + \Delta k_m$	τ	
							calc.	graf.		calc.	graf.

Se trasează graficele $A = f(t)$; $\lg \frac{A_{\infty} - A_0}{A_{\infty} - A_t} = f(t)$.

Tabelul II.12. Ordinul de reacție

$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$, mol/l	$n =$
v , $\frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}}$	

Se trasează graficul $\lg v = f(\lg C)$.

* Valoarea A_0 se determină din graficul $\lg(A_{\infty} - A_0) = f(t)$ prin extrapolare la $t=0$.

** Cu excepția valorii $\Delta k/k$, care se calculează în baza expresiei:

$$\frac{\Delta k}{k} = \frac{\Delta t}{t} + \frac{2 \Delta A}{(A_{\infty} - A_0) \lg(A_{\infty} - A_0)} + \frac{2 \Delta A}{(A_{\infty} - A_t) \lg(A_{\infty} - A_t)} \quad (\text{II.212})$$

Tabelul II.13. Energia de activare

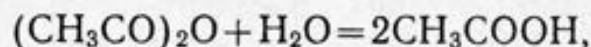
T_1	k_1	T_2	k_2	T_3	k_3	E_a		$E_a + \Delta E_a$
						calc.	graf.	

Se trasează graficul $\lg k = f(1/T)$.

Lucrarea 4

* Studierea cineticii reacției de hidratare a anhidridei acetice prin metoda de conductibilitate electrică

Hidratarea anhidridei acetice în mediu apos decurge conform schemei:



iar ecuația vitezei de reacție va fi

$$v = k' [\text{H}_2\text{O}] \cdot [(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}] \quad (\text{II.213})$$

În soluții diluate $[\text{H}_2\text{O}] \gg [(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}]$ și deci concentrația apei în decursul reacției poate fi considerată constantă. În acest caz

$$v = k [(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}] \quad (\text{II.214})$$

unde $k = k' [\text{H}_2\text{O}]$. Deci în soluții apoase diluate procesul de hidratare a anhidridei acetice decurge ca o reacție de ordinul unu (este o reacție pseudomonomoleculară).

Formarea produsului de reacție — acidul acetic — determină creșterea continuă în decursul reacției a conductibilității electrice. Deci cinetica acestei reacții poate fi studiată prin metoda de conductibilitate electrică. Conductibilitatea electrică (rezistența electroliților) se măsoară cu ajutorul punții Kohlrausch. Schema generală a instalației de măsurare a conductibilității este reprezentată în figura II.28, iar schema de principiu a punții Kohlrausch este reprezentată în figura II.29.

Cantitatea de acid acetic format și creșterea conductibilității sunt proporționale cu cantitățile inițiale de anhidridă acetică.

Însemnând prin κ_0 , κ_t și κ_∞ conductibilitatea electrică a soluției de anhidridă acetică corespunzător timpurilor zero, t și la sfârșitul reacției (când valoarea κ_t rămâne neschimbată), se poate scrie:

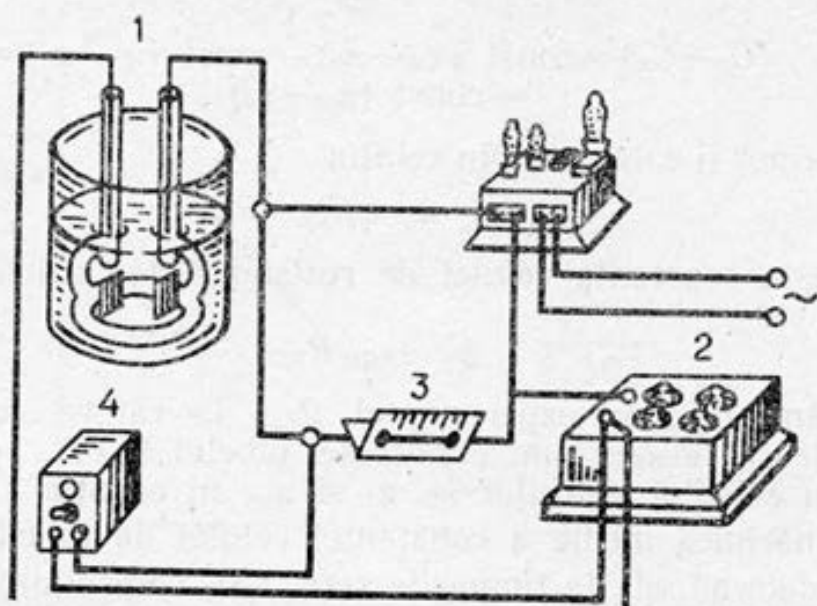


Fig. 11.28. Schema instalației de măsurare a conductibilității electrice: 1 — celulă de rezistență (conductibilitate) cu electrozi confecționați din plăci de platină acoperiți cu negru de platină; 2 — cutie de rezistență de mare precizie; 3 — fir calibrat rezistent, întins pe o riglă gradată; 4 — instrument de zero (instrument de măsură pentru curent alternativ).

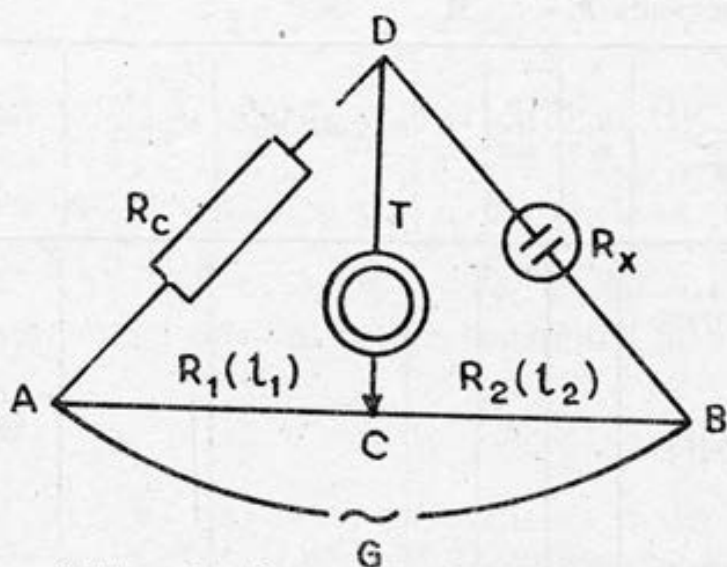


Fig. 11.29. Puntea Kohlrausch: R_x — rezistență necunoscută a soluției de analizat; R_c — rezistență cunoscută (cutie de rezistențe cunoscute de mare precizie); AB — fir calibrat rezistent (de regulă, sârmă de manganin, constantan sau platină) de o lungime convenabilă (1 m), întins pe o riglă gradată; R_1 și R_2 (l_1 și l_2) — rezistențe (sau corespunzător lungimea în mm) ale porțiunilor de fir AC și CB ; C — cursor mobil care face contact cu AB ; G — sursă de curent alternativ slab de frecvență înaltă; T — instrument de zero (instrument de măsură pentru curent alternativ).

$$C_0 = \text{const } (\kappa_\infty - \kappa_0), \quad (\text{II.215})$$

iar

$$(C_0 - C_x) = \text{const } (\kappa_\infty - \kappa_0) - \text{const } (\kappa_t - \kappa_0) = \text{const } (\kappa_\infty - \kappa_t) \quad (\text{II.216})$$

Valorile κ pot fi calculate din relația

$$\kappa = \varphi / R_x \quad (\text{II.217})$$

unde φ este constanta celulei de rezistență (se calculează din relația

$$\varphi = \kappa_{\text{KCl}} R_{\text{KCl}} \quad (\text{II.218})$$

determinând în mod experimental R_{KCl} la câteva concentrații de KCl, pentru care κ_{KCl} sunt cunoscute, tabelul II.14).

Pentru calculul valorilor κ_0 , κ_t și κ_∞ , în ecuația (II.217) se introduce mărimea medie a constantei celulei de rezistență R_x^0 , R_x^t sau R_x^∞ , determinate la timpurile zero, t și, corespunzător, la sfârșitul reacției*

Rezistența necunoscută R_x (R_x^t ; R_x^∞) se calculează din relația

$$R_x = R_c \frac{l_1}{l_2} \quad (\text{II.219})$$

Tabelul II.14. Constanta celulei de conductibilitate

Temperatura soluției ... K.

Rezistența cunoscută $R_c = \dots \Omega$

Nr.	[KCl], mol/l	κ_{KCl} , $\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$	l_1 , mm	l_2 , mm	$\frac{l_1}{l_2}$	$R_{\text{KCl}} = R_c \frac{l_1}{l_2}$ Ω	$R_{m,\text{KCl}}$, Ω	$\varphi = \kappa_{\text{KCl}} R_{m,\text{KCl}}$	φ_m
1	0,005	0,0007469							
2									
3									
4	0,01	0,001413							
5									
6									
7	0,02	0,002767							
8									
9									

* Valoarea R_x^0 se determină din graficul $\lg \left(\frac{1}{R_x^\infty} - \frac{1}{R_x^t} \right) = f(t)$. Prin extrapolarea dreptei obținute la $t=0$ se determină valoarea $\lg \left(\frac{1}{R_x^\infty} - \frac{1}{R_x^0} \right)$, din care se calculează R_x^0 (figura II.30).

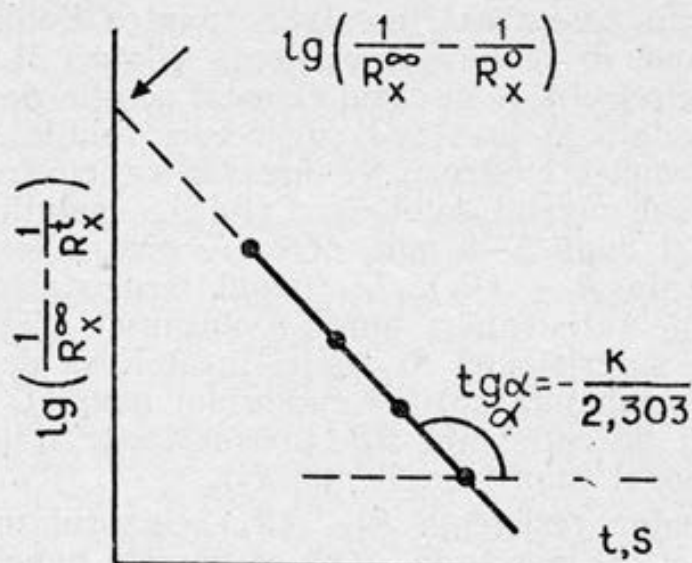


Fig. 11.30. Determinarea grafică a rezistenței R_x^0 și a constantei de viteză

Viteza relativă de reacție se calculează prin expresia

$$v_r = \frac{x_t'' - x_t'}{t'' - t'} \quad (\text{II.220})$$

Constanta de viteză

$$k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{C_0}{C_0 - C_x} \quad (\text{II.221})$$

sau introducând în (II.221) expresiile (II.215) și (II.216), se obține ecuația

$$k = \frac{2,303}{t} \lg \left[\left(\frac{1}{R_x^\infty} - \frac{1}{R_x^0} \right) / \left(\frac{1}{R_x^\infty} - \frac{1}{R_x^t} \right) \right], \quad (\text{II.222})$$

care se folosește pentru calculul valorii constantei de viteză.

Modul de lucru

Utilajul și reactivii: instalație de măsurare a conductibilității electrice (figurile II.28, II.29), termostat, anhidridă acetică ($d=0,773$), soluție de KCl (0,02 mol/l).

I. Determinarea constantei celulei de rezistență φ . Pentru calculul valorii φ (II.218) se determină experimental rezistența soluției de clorură de potasiu R_{KCl} de diferite concentrații, pentru care sunt cunoscute κ_{KCl} (tabelul II.14.). Determinarea experimentală a rezistenței R_x (în cazul cercetat R_{KCl}) se efectuează în felul următor. Se pune în funcțiune termostatul (după stabilirea la termometrul de contact a temperaturii necesare) și se controlează stabilitatea regimului de temperatură (oscilațiile de temperatură admise

sunt de $0,1-0,2^\circ$). Se conectează instalația (puntea Kohlrausch) în sursa de curent. Apoi în celula de rezistență (figura II.28) se introduce soluția de electrolit — în cazul cercetat soluția de KCl (clătind de două ori celula în prealabil cu aceeași soluție), care trebuie să acopere complet electrozii (e necesar ca electrozii să se afle la $0,5-1$ cm sub nivelul soluției). Celula cu soluție se introduce în termostat și după $5-8$ min, necesare pentru termostatare, se măsoară rezistența R_{KCl} (R_x). În timpul termostatării soluției cu ajutorul cutiei de rezistență a punții Kohlrausch (figura II.28) se alege o valoare a rezistenței R_c , astfel încât lipsa de curent în porțiunea CD să corespundă poziției cursorului mobil C în poziția de mijloc a firului de rezistență AB (măsurătorile trebuie să se efectueze fără schimbul valorii rezistenței R_c).

Pentru a determina rezistența R_{KCl} (R_x) cursorul mobil C se deplasează la dreapta și la stânga, până se găsește punctul în care intensitatea curentului va fi cea mai mică. Echilibrul de punte se realizează atunci când prin instrumentul de zero, care reprezintă de regulă, un telefon sau un galvanometru de curent alternativ, nu trece curent, adică atunci când între punctele D și C nu există diferență de potențial. Măsurătorile (determinarea valorilor l_1 și l_2) se repetă, cel puțin, de 3 ori și apoi cu ajutorul ecuației (II.219) se calculează valoarea rezistenței R_{KCl} (R_x).

Valorile R_{KCl} se determină succesiv pentru soluții de clorură de potasiu de trei concentrații ($0,005$ mol/l; $0,01$ mol/l și $0,02$ mol/l), după care se calculează valoarea medie a constantei celulei de conductibilitate (tabelul II.14).

II. Determinarea vitezei de reacție. Ca și în cazul precedent se pune în funcțiune cronometrul, iar instalația de măsurare a conductibilității electrice (figura II.28) se conectează la sursa de curent. Apoi într-un balon cotat cu volumul de 50 cm^3 se introduc $5,6$ ml de anhidridă acetică și se aduce la cota prin adăugarea apei distilate (în prealabil termostată la temperatura de reacție, care poate avea valori de la 298 K până la 313 K și este indicată de profesor, stabilindu-se la termometrul de contact înainte de introducerea în funcțiune a termostatului). În așa mod se obține soluție de anhidridă acetică cu concentrația de 2 mol/l. La începutul dizolvării anhidridei acetice se pornește cronometrul. Se fixează timpul când începe și se termină dizolvarea anhidridei acetice (dizolvarea are loc prin agitarea intensă a soluției), iar semisuma ultimei valori se consideră drept timpul de începere a reacției. Ca și în cazul precedent (p. I), celula de rezistență se clătește de 2 ori cu soluția obținută, apoi se umple cu această soluție. Celula cu soluție se introduce în termostat și prin agitarea intensă se termostatează pe parcursul a 3 min (pentru stabilirea regimului constant de temperatură). În continuare se determină rezistența R'_x (prin modul descris în p. I la determinarea R_{KCl}) peste fiecare 30 s (5 măsurători), apoi 1 min (5 măsurători), 5 min (3 măsurători), 10 min (2 măsurători) și mai departe peste fie-

care oră (până când valoarea R_x^t va rămâne neschimbată, $R_x^t = K_x^\infty$, ceea ce indică sfârșitul reacției).

Viteza de reacție pentru timpul t (v_t) se calculează prin folosirea expresiei (II.220). Viteza inițială de reacție v_0 se determină din graficul $v_t = f(t)$ prin extrapolarea curbei către $t=0$ (figura II.31). Datele experimentale și calculate se introduc în tabelul II.15.

III. Determinarea constantei de viteză. Analog modului de lucru descris în p. II, se determină R_x^t , R_x^∞ și R_x^0 pentru soluția de anhidridă acetică de o concentrație anumită (1,5 mol/l, 2,0 mol/l, 2,5 mol/l, 3,0 mol/l, 3,5 mol/l.) În flaconul cotat de 50 cm³ se introduc corespunzător 4,2 ml, 5,6 ml, 7,0 ml, 8,4 ml, 9,8 ml de anhidridă acetică, vezi p. II (concentrația anhidridei acetice este numită de profesor). Calculul constantei de viteză se efectuează din relația (II.222). Valorile constantelor calculate pentru fiecare interval de timp sunt folosite pentru determinarea constantei medii de viteză, care se suprapune cu valoarea obținută prin metoda grafică (figura II.30).

Rezultatele obținute se introduc în tabelul II.16.

IV. Determinarea ordinului de reacție. Prin modul de lucru descris în p. II se determină viteza de reacție de hidratare în soluții de anhidridă acetică de diferite concentrații: 1,5 mol/l (4,2 ml de anhidridă acetică pentru 50 ml de soluție), 2,0 mol/l (5,6 ml), 2,5 mol/l (7,0 ml), 3,0 mol/l (8,4 ml) și 3,5 mol/l (9,8 ml).

Datele experimentale și calculate se folosesc pentru determinarea ordinului de reacție prin metoda grafică (vezi figura II.3), prin metoda lui van't Hoff (II.20) și prin utilizarea constantei medii de viteză (tabelul II.2). În ultimul caz mai întâi se determină timpul de înjumătățire τ (vezi figura II.4).

Rezultatele se introduc în tabelele II.15 și II.17.

V. Determinarea energiei de activare. Prin modul de lucru descris în p. II se determină R_x^t , R_x^∞ și R_x^0 pentru una (după indicația profesorului) din următoarele soluții de aldehydă acetică, care conține 4,2 ml sau 5,6 ml; 7,0 ml, 8,4 ml, 9,8 ml de aldehydă acetică în 50 ml de soluție la trei temperaturi diferite (de la 298 K până la 313 K, după indicația profesorului). Datele experimentale obținute se folosesc pentru calculul constantei de viteză (vezi p. III). Energia de activare se determină prin metoda grafică (vezi figura II.11) și prin expresia integrală (II.81). Rezultatele obținute trebuie să coincidă.

Datele experimentale și calculate se trec în tabelele II.16 și II.18.

VI. Evaluarea erorii de măsurare.

$$\frac{\Delta x}{x} = \frac{\Delta R_{\text{KCl}}}{R_{\text{KCl}}} + \frac{\Delta R_x}{R_x} \quad (\text{II.223})$$

$$\frac{\Delta v}{v} = \frac{2\Delta x}{x_t - x_{t'}} + \frac{2\Delta t}{t'' - t'} \quad (\text{II.224})$$

$$\begin{aligned}
& \frac{\Delta k_m}{k_m} = \frac{\Delta t}{t} + \\
& + \frac{\Delta R(1/R_x^t - 1/R_x^0)}{(1/R_x^\infty - 1/R_x^0)(1/R_x^\infty - 1/R_x^t)} \cdot \frac{1}{(R_x^\infty)^2} + \\
& + \frac{\Delta R}{(1/R_x^\infty - 1/R_x^0)(R_x^0)^2} \cdot \frac{1}{2,303 \lg \left\{ \frac{(1/R_x^\infty - 1/R_x^0)}{(1/R_x^\infty - 1/R_x^t)} \right\}} + \\
& + \frac{\Delta R}{(1/R_x^\infty - 1/R_x^t)(R_x^t)^2} \cdot \frac{1}{2,303 \lg \left\{ \frac{(1/R_x^\infty - 1/R_x^0)}{(1/R_x^\infty - 1/R_x^t)} \right\}}
\end{aligned}
\tag{II.225}$$

$$\frac{\Delta E_a}{E_a} = (\text{se determină tot așa ca în lucrarea A.1})$$

Forma de prezentare a rezultatelor

Tabelul II.15. Viteza de reacție

Concentrația soluției de anhidridă acetică este de ... mol·l⁻¹ (... ml de anhidridă acetică în 50 ml de soluție);

Temperatura de reacție este de ... K;

Rezistența cunoscută $R_c = \dots \Omega$;

Constanta celulei de conductibilitate $\varphi = \dots$

t , s de la începu- tul reac- ției	l_1 , mm	l_2 , mm	R_x^t , Ω	κ , $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	v_t , $\frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}}$	v_0 , $\frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}}$	$\frac{\Delta \kappa}{\kappa}$, %	$\frac{\Delta v}{v}$, %
---	---------------	---------------	-----------------------	--	---	---	---------------------------------------	-----------------------------

Se trasează graficul $v_t = f(t)$.

Tabelul 11.16. Constanta de viteză

Concentrația soluției de anhidridă acetică este de ... mol·l⁻¹ (... ml de anhidridă acetică în 50 ml de soluție);
 Temperatura de reacție este de ... K;
 Rezistența cunoscută $R_c = \dots \Omega$;
 Constanta celulei de conductibilitate, $\varphi = \dots$

t , s de la începutul reacției	R_x^t , Ω	$\frac{1}{R_x^t}$, Ω^{-1}	R_x^0 , Ω	$\frac{1}{R_x^0}$, Ω^{-1}	R_x^∞ , Ω	$\frac{1}{R_x^\infty}$, Ω^{-1}	$\frac{1}{R_x^\infty} - \frac{1}{R_x^t}$	$\lg \left(\frac{1}{R_x^\infty} - \frac{1}{R_x^t} \right)$	$\lg \frac{1/R_x^\infty - 1/R_x^0}{1/R_x^\infty - 1/R_x^t}$	$k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{1/R_x^\infty - 1/R_x^0}{1/R_x^\infty - 1/R_x^t}$	k_m , s ⁻¹	k , s ⁻¹ prin metoda grafică	$\frac{\Delta k_m}{k_m}$, %
---	-----------------------	--------------------------------------	-----------------------	--------------------------------------	----------------------------	---	--	---	---	---	-------------------------	--	---------------------------------

Se trasează graficul $t = f(\lg (1/R_x^\infty - 1/R_x^t))$.

Tabelul 11.17. Ordinul de reacție

Concentrația aldehidelor acetice C_A , mol/l	1,5	2	2,5	3	3,5	
v_0 , $\frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}}$						$n = \dots$
k_m , s ⁻¹						
τ , s						$n = \dots$
n calculat prin metoda lui van't Hoff						$n = \dots$

Se trasează graficul $\lg v_0 = f(\lg C_A)$.

Tabelul 11.18. Energia de activare

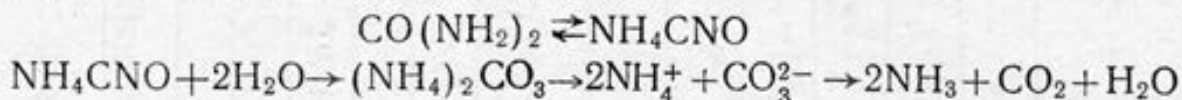
T , K	$\frac{1}{T_1}$	k_1 , s ⁻¹	$\lg k_1$	T_2 , K	$\frac{1}{T_2}$	k_2 , s ⁻¹	$\lg k_2$	T_3 , K	$\frac{1}{T_3}$	k_3 , s ⁻¹	$\lg k_3$	E_a		$\frac{\Delta E_a}{E_a}$, %
												graf.	calc.	

Se trasează graficul $\lg k = f\left(\frac{1}{T}\right)$.

Lucrarea 5

Studiul cinetic al reacției de descompunere a ureei în soluții apoase prin metoda conductibilității electrice

Schematic procesul de descompunere a ureei în mediu apos ($T \geq 323$ K) poate fi reprezentat astfel:



Cianatul de amoniu, care se formează în urma izomerizării ureei, se transformă, practic, ireversibil în carbonat. Întrucât carbonatul de amoniu disociază prin formarea ionilor de NH_4^+ și CO_3^{2-} , în decursul reacției crește conductibilitatea electrică. În cazul cercetat conductibilitatea electrică avansează proporțional cu concentrația produșilor. Deci la determinarea vitezei de reacție poate fi folosită metoda de conductibilitate electrică descrisă în lucrarea 4.

Modul de lucru

Utilajul și reactivii. Instalație de măsurare a conductibilității electrice (figurile II.28; II.29), termostat, uree, soluție de KCl (0,02 mol/l).

I. Determinarea constantei celulei de rezistență. Valoarea φ se determină în același mod ca și în lucrarea 4 (vezi p. I, pag. 295), iar rezultatele obținute se introduc în tabelul II.19.

II. Determinarea vitezei de reacție. Se pune în funcțiune termostatul (cu ajutorul termometrului de contact se stabilește temperatura de reacție, care poate avea valori de la 318 K până la 328 K și este indicată de profesor). Se conectează instalația de măsurare a conductibilității electrice (figura II.28) la sursă de curent. Apoi într-un balon cotat cu volumul de 50 cm³ se transferă cantitativ 6 g de uree prin adăugare de apă distilată (până la cotă) în prealabil termostată la temperatura de reacție. Se fixează timpul când începe și se termină dizolvarea ureei, iar semisuma ultimei valori se consideră timpul de începere a reacției. Se clătește celula de rezistență de 2 ori cu soluția de uree obținută, după care celula se umple cu această soluție (e necesar ca electrozii de platină să se afle la 0,5—1 cm sub nivelul soluției). În continuarea lucrării celula cu soluția de cercetat se introduce în termostat. Apoi se determină R_x^t (prin modul de lucru folosit la executarea p. I al lucrării).

Măsurarea conductibilității electrice se începe peste 10—15 min

de la începutul reacției și se efectuează ca și în lucrarea I—4 (vezi p. II, pag. 296). În decursul lucrării se execută: 3 măsurări peste fiecare 5 min; 5 măsurări peste fiecare 10 min; 3 măsurări peste fiecare 20 min; 3 măsurări peste fiecare 30 min. Deoarece reacția se termină peste un interval de timp destul de îndelungat, valorile x_∞ și R_∞ pot fi tabelate.

Rezultatele obținute se introduc în tabelul II.20, iar analiza datelor se efectuează tot așa ca în lucrarea 4 (vezi p. II, pag. 296).

Viteza de reacție la timpul t (v_t) se calculează prin folosirea expresiei (II.220). Viteza inițială de reacție v_0 se determină din graficul $v_t = f(t)$ prin extrapolarea curbei obținute pentru $t=0$ (figura II.31).

Datele experimentale și calculate se introduc în tabelul II.20.

III. Determinarea constantei de viteză. Prin modul de lucru descris în p. II se determină R_x^t , R_x^0 pentru soluția de uree de o anumită concentrație (1,5 mol/l, 2 mol/l, 2,5 mol/l, 3 mol/l, 3,5 mol/l). În flacon cotat de 50 cm³ se transferă cantitativ corespunzător 4,5; 6; 7,5; 9; 10,5 g de uree (vezi p. II). Concentrația ureei este numită de profesor. Calculul constantei de viteză se efectuează cu relația (II.222).

Valorile constantelor calculate pentru fiecare interval de timp sunt folosite pentru determinarea constantei medii de viteză, care coincide cu valoarea obținută prin metoda grafică (figura II.30).

Rezultatele experimentale și calculate se introduc în tabelul II.21.

IV. Determinarea ordinului de reacție. Prin modul de lucru descris în p. II se determină viteza de reacție la descompunerea ureei în soluțiile ei de diferite concentrații: 1,5 mol/l, 2 mol/l; 2,5 mol/l; 3 mol/l; 3,5 mol/l. Prin dizolvarea cantității corespunzătoare de uree se obțin câte 50 ml de soluție.

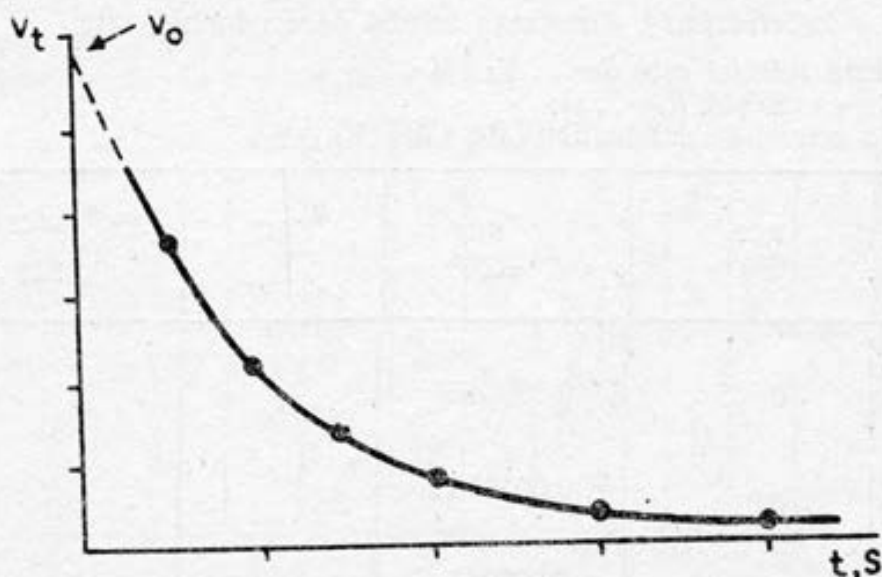


Fig. II.31. Determinarea grafică a vitezei inițiale de reacție v_0

Datele experimentale și calculate se folosesc pentru determinarea ordinului de reacție prin metoda grafică (vezi figura II.3), prin metoda lui van't Hoff (II.20) și prin folosirea constantei medii de viteză (tabelul II.2). În ultimul caz mai întâi se determină timpul de înjumătățire τ (vezi figura II.4). Rezultatele se introduc în tabelele II.20 și II.22.

V. Determinarea energiei de activare. Prin modul de lucru descris în p. II se determină R_x^0 și R_x^t pentru una (după indicația profesorului) din următoarele soluții de uree, care conține 4,5 g sau 6 g, 7,5 g; 9 g, 10,5 g de uree în 50 ml de soluție, la trei temperaturi diferite (de la 318 K până la 328 K după indicația profesorului). Datele experimentale obținute se folosesc pentru calculul constantei de viteză (vezi p. III).

Energia de activare se determină prin metoda grafică (vezi figura II.11) și prin expresia integrală (II.81). Rezultatele obținute se suprapun.

Datele experimentale și calculate se introduc în tabelele II.21 și II.23.

VI. Evaluarea erorii de măsurare. Se efectuează în mod analog ca în lucrarea A. 4 (vezi pag. 299):

$$\frac{\Delta x}{x} = \frac{\Delta R_{\text{KCl}}}{R_{\text{KCl}}} + \frac{\Delta R_x}{R_x}$$

$$\frac{\Delta v}{v} = \frac{2\Delta x}{x_2 - x_1} + \frac{2\Delta t}{t_2 - t_1}$$

$$\frac{\Delta k_m}{k_m} = (\text{se determină tot așa ca în lucrarea A. 4})$$

$$\frac{\Delta E_a}{E_a} = (\text{se determină tot așa ca în lucrarea A.1})$$

Forma de prezentare a rezultatelor

Tabelul II.19. Constanta celulei de conductibilitate

Temperatura soluției este de ... K;

Rezistența cunoscută $R_c = \dots \Omega$;

Constanta celulei de conductibilitate (298 K) $\varphi = \dots$

Nr.	KCl, mol/l	κ_{KCl} , $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	R_{KCl} , Ω	$\varphi = R_{\text{m, KCl}} \times$ $\times \kappa_{\text{KCl}}$	φ_m
1	0,005	0,0007469			
2					
3					
4	0,01	0,001413			
5					
6					
7	0,02	0,002767			
8					
9					

Tabelul 11.20. Viteza de reacție

Concentrația soluției de uree este de ... mol/l (... g de uree în 50 ml de soluție);

Temperatura de reacție este de ... K;

Rezistența cunoscută $R_c = \dots \Omega$;

$R_\infty = \dots \Omega$;

Constanta celulei de conductibilitate $\varphi = \dots$

t, s de la începutul reacției	R_x^t, Ω	$\kappa, \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	$v_t, \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}}$	$v_\infty, \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}}$	$\frac{\Delta x}{x}, \%$	$\frac{\Delta v}{v}, \%$
---------------------------------	-----------------	--	---	--	--------------------------	--------------------------

Se prezintă graficul $v_t = f(t)$.

Tabelul 11.21. Constanta de viteză

Concentrația soluției de uree este de ... mol/l (... g de uree în 50 ml de soluție);

Temperatura de reacție este de ... K;

Rezistența cunoscută $R_c = \dots \Omega$;

Constanta celulei de conductibilitate $\varphi = \dots$

t, s de la începutul reacției	R_x^t, Ω	$1/R_x^t, \Omega^{-1}$	R_x^∞, Ω	$\frac{1}{R_x^\infty}, \Omega^{-1}$	R_x^0, Ω	$\frac{1}{R_x^0}, \Omega^{-1}$	$1/R_x^\infty - 1/R_x^t$	$\lg(1/R_x^\infty - 1/R_x^t)$	$\lg \frac{1/R_x^\infty - 1/R_x^0}{1/R_x^\infty - 1/R_x^t}$	$k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{1/R_x^\infty - 1/R_x^0}{1/R_x^\infty - 1/R_x^t}$	k_m, s^{-1}	k, s^{-1} prin metoda grafică	$\frac{\Delta k_m}{k_m}, \%$
---------------------------------	-----------------	------------------------	----------------------	-------------------------------------	-----------------	--------------------------------	--------------------------	-------------------------------	---	---	---------------	---------------------------------	------------------------------

Se trasează graficul $t = f\left(\lg \frac{1}{R_x^\infty} - \frac{1}{R_x^t}\right)$

Tabelul 11.22. Ordinul de reacție

Concentrația ureei C_A , mol/l	1,5	2	2,5	3	3,5	$n = \dots$
v_0 , $\frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}}$						
k_m , s^{-1}						$n = \dots$
τ , s						
n calculat prin metoda lui van't Hoff						$n_m = \dots$

Se trasează graficul $\lg v_0 = f(\lg C_A)$,

Tabelul 11.23. Energia de activare

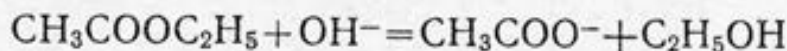
T_1 , K	$1/T_1$	k_1 , s^{-1}	$\lg k_1$	T_2 , K	$1/T_2$	k_2 , s^{-1}	$\lg k_2$	T_3 , K	$1/T_3$	k_3 , s^{-1}	$\lg k_3$	E_a		$\frac{\Delta E_a}{E_a}$ %
												graf.	calc.	

Se trasează graficul $\lg k = f(1/T)$.

Lucrarea 6

Saponificarea acetatului de etil în mediu bazic

Saponificarea acetatului de etil în mediu bazic decurge conform schemei generale:



și este o reacție ireversibilă de ordinul doi.

Viteza de reacție, conform legii de bază a cineticii chimice, va fi:

$$v = k (C_a^0 - C_x) (C_b^0 - C_x) \quad (\text{II.226})$$

iar constanta de viteză:

$$k = \frac{1}{t} \frac{1}{C_b^0 - C_a^0} \ln \frac{C_a^0 (C_b^0 - C_x)}{C_b^0 (C_a^0 - C_x)} \quad (\text{II.227})$$

unde: C_b^0 , C_a^0 — concentrațiile inițiale de ioni OH^- și de acetat de etil; C_x — concentrația ionilor de acetat egală cu concentrația de acetat de etil sau ioni de OH^- transformați către timpul t ; ($C_a^0 - C_x$) — concentrația acetatului de etil nereacționată la timpul t ; ($C_b^0 - C_x$) — concentrația ionilor OH^- (bazei) la timpul t .

Deoarece în decursul reacției concentrația bazei se micșorează, în scopul efectuării studiului cinetic se va urmări variația concentrației acestui reactant în timp prin titrarea bazei nereacționate (poate fi folosită și metoda conductibilității electrice)*.

Pentru a calcula viteza de reacție, constanta de viteză, ordinul de reacție și energia de activare, e necesar a determina experimental cantitatea de substanță a reactanților transformată în timp. Concentrația ionilor OH^- la timpul t (egală cu concentrația acetatului de etil transformat, deoarece la saponificarea 1 mol de acetat de etil se consumă 1 mol de bază) se poate determina prin titrare cu acid clorhidric de concentrație cunoscută ($[\text{HCl}] = C_{\text{HCl}}$ mol/l).

Insemnând prin V_0 , V_t și V_∞ valorile volumului de acid clorhidric consumat la neutralizarea bazei în probe de același volum V (20 ml) inițial la timpul t și la sfârșitul reacției, se poate scrie:

$$C_b^0 = V_0 C_{\text{HCl}}/V \quad (\text{II.228})$$

$$C_a^0 = (V_0 - V_\infty) C_{\text{HCl}}/V \quad (\text{II.229})$$

$$(C_b^0 - C_a^0) = V_\infty C_{\text{HCl}}/V \quad (\text{II.230})$$

$$(C_b^0 - C_x) = V_t C_{\text{HCl}}/V \quad (\text{II.231})$$

$$C_x = (V_0 - V_t) C_{\text{HCl}}/V \quad (\text{II.232})$$

$$(C_a^0 - C_x) = (V_t - V_\infty) C_{\text{HCl}}/V \quad (\text{II.233})$$

Introducând (II.228) — (II.233) în (II.227), se obține:

$$k = \frac{2,303}{t} \frac{V}{V_\infty C_{\text{HCl}}} \lg \frac{V_t(V_0 - V_\infty)}{V_0(V_t - V_\infty)} \quad (\text{II.234})$$

iar pentru viteza de reacție:

$$v = - \frac{dC_a}{dt} = - \frac{dC_b}{dt} = \frac{C_b'' - C_b'}{t'' - t'} \quad (\text{II.235})$$

sau

$$v = - \frac{(V_t'' - V_t') C_{\text{HCl}}/V}{t'' - t'} \quad (\text{II.236})$$

* Praktikum po fiziceskoi himii / Pod red. N. K. Vorobiova. M., 1975. S. 215.

Când $C_a^0 = C_b^0$,

$$k = \frac{1}{t} \frac{C_x}{C_b^0(C_b^0 - C_x)} \quad (\text{II.237})$$

sau

$$k = \frac{1}{t} \frac{(V_0 - V_t)V}{V_0 V_t C_{\text{HCl}}} \quad (\text{II.238})$$

În acest caz, timpul de înjumătățire

$$\tau = \frac{1}{kC_b^0} = \frac{1}{kC_a^0} = \frac{V}{kV_0 C_{\text{HCl}}} \quad (\text{II.239})$$

Modul de lucru

Utilajul și reactivii: termostaț, cronometru, soluție de NaOH (0,04 mol/l) titrată, soluție de acetat de etil (0,015 mol/l, 0,02 mol/l, 0,025 mol/l, 0,03 mol/l), soluție de acid clorhidric titrată (0,05 mol/l), fenolftaleină, baie de apă, răcitor tubular cu apă, vas de reacție (de regulă un flacon de 500 cm³), biuretă gradată, 18 baloane conice de 100 cm³, un balon cu fund plat de 150 cm³, un balon cotat de 250 cm³, pipetă cu gradații, tub cu clorură de var.

I. Determinarea vitezei de reacție. 1. În balonul cotat de 250 cm³ și flaconul de 500 cm³ se introduc corespunzător câte 200 ml soluție de acetat de etil (0,02 mol/l) și, respectiv, hidroxid de sodiu (0,04 mol/l). Apoi se astupă cu dopuri de cauciuc, se introduc în termostaț și se termostatează timp de 25 min (temperatura de la 298 K până la 308 K, este numită de profesor).

2. Pentru calcularea vitezei de reacție (sau a constantei de viteză) prin titrare cu acid clorhidric se determină mai întâi V_t . Deoarece în decursul titrării amestecului de reacție procesul de saponificare continuă, valoarea exactă V_t nu poate fi determinată. În acest caz se folosește o metodă de oprire a reacției în probele supuse analizei chimice. Una din astfel de metode, convenabile pentru procesul cercetat, constă în neutralizarea bazei nereacționate, turnând proba de reacție peste acid clorhidric, concentrația căruia este suficientă pentru a neutraliza cantitatea de bază nereacționată. Apoi se adaugă câteva picături de fenolftaleină și se titrează excesul de acid cu aceeași soluție de hidroxid de sodiu (0,04 mol/l), care se folosește în reacție (se folosește metoda de titrare inversă). Admitem, că proba supusă analizei se introduce în balonul care conține acid clorhidric cu un volum V_{HCl} ml, iar la titrarea inversă s-au consumat $V_{t,b}$ ml de bază. Atunci:

$$V_t = V_{\text{HCl}} - V_{t,b} \frac{C_b^0}{C_{\text{HCl}}} \quad (\text{II.240})$$

unde: C_b^0 și C_{HCl} sunt concentrațiile inițiale de bază și acid (în cazul cercetat $C_b^0 = 0,04 \text{ mol/l}$, iar $C_{\text{HCl}} = 0,05 \text{ mol/l}$).

Tot așa se determină și V_∞ :

$$V_\infty = V_{\text{HCl}} - V_{\infty, b} \frac{C_b^0}{C_{\text{HCl}}} \quad (\text{II.241})$$

3. În timpul termostatării se efectuează următoarele operații:
— în trei baloane conice de 100 cm^3 se introduc câte 10 ml soluție de acid clorhidric titrată ($0,05 \text{ mol/l}$);

— în biureta gradată se introduce aceeași soluție de NaOH ($0,04 \text{ mol/l}$), care se folosește pentru reacție și se astupă cu tubul cu clorură de var;

— se titrează 10 ml soluție de HCl cu soluția de NaOH în prezența fenolftaleinei până apare culoarea violetă, care nu dispăre în timp de 30 s .

Apoi se determină volumul constant de soluție de NaOH ($V_{m, b}$) la titrarea acidului clorhidric, din care se scad 10 ml (volumul probei de analizat 20 ml la începutul reacției, conține 10 ml de NaOH). Ca rezultat, se obține volumul titrantului $V_{0, b}$, care corespunde timpului de începere a reacției $t=0$. Deci expresia (II.240), când $t=0$, se prezintă sub forma:

$$V_0 = V_{\text{HCl}} - V_{0, b} \frac{C_b^0}{C_{\text{HCl}}} \quad (\text{II.242})$$

4. În continuare, în 14 baloane conice de 100 cm^3 se introduc 10 ml soluție de acid clorhidric ($0,05 \text{ mol/l}$), măsurat cu o pipetă gradată.

5. După termostatare se realizează amestecul de reacție prin amestecul în flaconul de 500 cm^3 cu soluția de NaOH cu soluția de acetat de etil. Momentul amestecării se consideră începutul reacției chimice t_0 , se pune în funcțiune cronometrul.

6. Din vasul de reacție se iau 7 probe (câte două paralel) de câte 20 ml fiecare (cu pipeta gradată) după $5; 10; 20; 40; 60; 80; 100 \text{ min}$ de la începutul reacției. Fiecare probă se introduce în balonul conic cu acid clorhidric și se supune analizei chimice (se determină valoarea medie $V_{t, b}$, iar prin expresia (II.240) se calculează valoarea medie V_t).

Datele experimentale și calculate se prezintă sub formă de tabel (tabelul II.24).

Pentru determinarea vitezei de reacție se folosește ecuația (II.236).

Din graficul $v=f(t)$, prin extrapolarea curbei obținute se determină valoarea vitezei inițiale v_0 (vezi figura II.31).

Soluția rămasă în vasul de reacție se folosește pentru determinarea valorii V_∞ , necesară pentru calculul constantei de viteză (vezi p. III).

II. Determinarea ordinului parțial și global de reacție. Prin mo-

dul descris în p. I se determină viteza inițială de reacție pentru următoarele concentrații ale reactanților (temperatura este numită de profesor).

Acetatul de etil, mol/l	Hidroxidul de potasiu, mol/l
0,015	0,040
0,020	0,040
0,025	0,040
0,020	0,030
0,020	0,025

Ordinele parțiale n_1 și n_2 de reacție se determină prin metoda grafică (vezi figura II.2) sau se calculează prin metoda lui van't Hoff (II.20), iar ordinul global $n = n_1 + n_2$.

Datele experimentale și calculate se prezintă sub formă de tabel (vezi tabelele II.24 și II.25).

III. Determinarea constantei de viteză. Pentru calcularea constantei de viteză se folosesc datele experimentale și calculate în p. I. (sau p. II), determinând în prealabil și valoarea V_∞ (vezi (II.241)). Această valoare se află în mod experimental în felul următor: din vasul de reacție (se folosește amestecul de reacție rămas după efectuarea părții I sau a părții II ale lucrării) se iau 50 ml de amestec de reacție, se introduc într-un balon cu fundul plat (150 cm³), care se unește cu un răcitor tubular cu apă. Apoi soluția se încălzește 40—60 min la 323—333 K (se folosește baia de apă) pentru a se produce saponificarea totală a acetatului de etil (fără încălzire reacția se termină după 20—24 ore*). După răcirea acestei soluții, cu pipeta gradată se iau 2 probe de câte 20 ml fiecare și se introduc în baloane conice separate, care conțin 10 ml de HCl (0,05 mol/l). Se adaugă câteva picături de fenolftaleină în fiecare balon și se titrează excesul de acid cu soluție de hidroxid de sodiu (0,04 mol/l). Valoarea medie se folosește pentru calculul lui V_∞ (vezi (II.241)).

Constanta de viteză se calculează prin expresia (II.234) și prin metoda grafică (vezi figura II.5).

Datele experimentale și calculate se prezintă sub formă de tabel (tabelele II.24 și II.26).

IV. Determinarea constantei de viteză și a timpului de înjumătățire (când concentrațiile inițiale ale esterului și hidroxidului sunt egale). Prin modul descris în p. I se determină V_0 și V_t pentru unul din următoarele variante de concentrații de acetat de etil și hidroxid de sodiu: a) 0,020 mol/l; b) 0,025 mol/l; c) 0,030 mol/l. Datele experimentale obținute se folosesc pentru determinarea con-

* Pentru economisirea timpului, proba se pune la încălzit imediat după începutul reacției.

stantei de viteză la timpul t — (II.238) — constantei medii k_m (constanta se determină și prin metoda grafică, iar datele se compară) și a timpului de înjumătățire (vezi II.239)).

Rezultatele experimentale și calculate se prezintă sub formă de tabel (II.27).

V. Determinarea energiei de activare. Prin metodele descrise în p. I și III se determină constantele de viteză la trei temperaturi numite de profesor (de la 293 K până la 308 K).

Energia de activare se determină prin metoda grafică (vezi figura II.11) și prin metoda de calcul (vezi (II.81)), iar rezultatele se compară.

Datele experimentale și calculate se prezintă sub formă de tabel (II.28).

VI. Evaluarea erorilor de măsurare.

$$\frac{\Delta v}{v} = \frac{2\Delta C_b}{C_b'' - C_b'} + \frac{2\Delta t}{t'' - t'} \quad (\text{II.243})$$

$$\begin{aligned} \frac{\Delta k}{k} = & \frac{\Delta t}{t} + \frac{\Delta V}{V_0} + \frac{\Delta V}{V_\infty} + \frac{\Delta V}{V_t 2,3 \lg V_t} + \frac{\Delta V}{V_0 2,3 \lg V_0} + \\ & + \frac{2\Delta V}{(V_0 - V_\infty) 2,3 \lg (V_0 - V_\infty)} + \frac{2\Delta V}{(V_t - V_\infty) 2,3 \lg (V_t - V_\infty)} \end{aligned} \quad (\text{II.244})$$

$$\frac{\Delta E}{E} = (\text{se determină tot așa ca în lucrarea A.1})$$

Forma de prezentare a rezultatelor

Tabelul II.24. Viteza de reacție

$T = \dots \text{K};$

$\dots \text{ ml de NaOH cu concentrația } C_b^0 \text{ de } \dots \text{ mol/l};$

$\dots \text{ ml de } \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 \text{ cu concentrația } C_a^0 \text{ de } \dots \text{ mol/l};$

Concentrația $\text{HCl } C_{\text{HCl}}$ este de $\dots \text{ mol/l};$

Volumul de $\text{HCl } V_{\text{HCl}}$ este de $\dots \text{ ml};$

Volumul probei de reacție V este de $\dots \text{ ml}.$

$t, \text{ s}$ de la începutul reacției	$V_m, \text{ b, ml}$	$V_0, \text{ b, ml}$	$V_t, \text{ b, ml}$	$V_{t'}, \text{ ml}$	$v, \text{ mol/l}\cdot\text{s}$	$v_0, \text{ mol/l}\cdot\text{s}$	$\frac{\Delta v_0}{v_0}, \%$
---	----------------------	----------------------	----------------------	----------------------	---------------------------------	-----------------------------------	------------------------------

Se trasează graficul $v = f(t)$.

Tabelul II.25. Ordinul de reacție

C_a^0		$n = \dots$
$\lg C_a^0$		
v_0		
$\lg v_0$		
n calculat prin metoda lui van't Hoff		$n_m = \dots$
C_b^0		$n = \dots$
$\lg C_b^0$		
v_0		
$\lg v_0$		
n calculat prin metoda lui van't Hoff		$n_m = \dots$

Ordinul global de reacție $n_g = \dots$

Se trasează graficele $\lg v_0 = f(\lg C_a^0)$; $\lg v_0 = f(\lg C_b^0)$.

Tabelul 11.26. Constanta de viteză

$T = \dots$ K;

\dots ml de NaOH cu concentrația C_b^0 de \dots mol/l;

\dots ml de $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ cu concentrația C_a^0 de \dots mol/l;

Concentrația HCl C_{HCl} este de \dots mol/l;

Volumul de HCl V_{HCl} este de \dots ml;

Volumul probei de reacție V este de \dots ml.

t , s de la începutul reacției	V_m , b ml	V_0 , b, ml	V_t , b, ml	V_∞ , ml	V_t , ml	V_{∞} ml	$V_\infty - V_{\infty}$, ml	$V_t - V_{\infty}$, ml	$\lg \frac{V_t(V_\infty - V_{\infty})}{V_\infty(V_t - V_{\infty})}$	$k = \frac{2,303}{t} \frac{V}{V_{\infty} C_{\text{HCl}}} \lg \frac{V_t(V_\infty - V_{\infty})}{V_\infty(V_t - V_{\infty})}$	k_m , l·mol ⁻¹ ·s ⁻¹	k prin metoda grafică	$\frac{\Delta k_m}{k}$
---	-----------------	------------------	------------------	--------------------	---------------	--------------------	---------------------------------	----------------------------	---	---	---	----------------------------	------------------------

Se trasează graficul $t - f \left(\lg \frac{(V_\infty - V_{\infty})}{(V_t - V_{\infty})} \right)$.

Tabelul 11.27. Timpul de înjumătățire

$T = \dots$ K;

\dots ml de NaOH cu concentrația C_b^0 de \dots mol/l;

\dots ml de $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ cu concentrația C_a^0 de \dots mol/l;

Concentrația HCl C_{HCl} este de \dots mol/l;

Volumul de HCl V_{HCl} este de \dots ml;

Volumul probei de reacție V este de \dots ml.

t , s de la începu- tul re- acției	V_m , b ml	V_0 , b, ml	V_t , b, ml	V_∞ , ml	V_t , ml	$V_\infty - V_t$, ml	$k = \frac{1}{t} \frac{(V_\infty - V_t)V}{V_\infty V_t C_{\text{HCl}}}$	k_m calc. graf.	$\tau = \frac{1}{k_m C_b^0}$	$\frac{\Delta k_m}{k_m}, \%$
--	-----------------	------------------	------------------	--------------------	---------------	--------------------------	---	----------------------	------------------------------	------------------------------

Se trasează graficul $t - f \left(\frac{1}{V_t} \right)$.

Tabelul II.28. Energia de activare
(prin folosirea datelor experimentale și calculate prezentate în tabelul II.26)

Temperatura de lucru, K	T	$E = \dots$ (prin metoda grafică)	$\frac{\Delta E}{E}, \%$
	$1/T$		
Constanta de viteză	k		
	$\lg k$		
$E = \frac{R T_1 T_2}{T_2 - T_1} 2,303 \lg \frac{k_2^*}{k_1}$	k_{T_1}	k_{T_2}	$E_m = \dots$
	k_{T_2}	k_{T_3}	
	$k_{T_1} /$	k_{T_3}	

Se trasează graficul $\lg k = f(1/T)$.
* k_2 și k_1 sunt constantele de viteză corespunzătoare temperaturilor T_2 și T_1 .

B. Cinetica reacțiilor în lanț și fotochimice

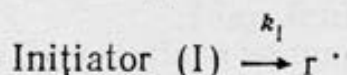
Lucrarea 1

Oxidarea izopropilbenzenului în fază lichidă

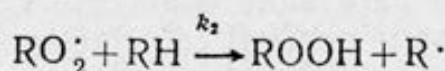
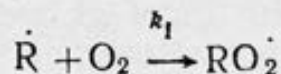
Scopul lucrării: determinarea vitezei de inițiere V_i a procesului, vitezei de propagare a lanțului, stabilirea dependenței vitezei de reacție de concentrația inițiatorului (azobizobutironitril sau peroxid de benzoil), demonstrarea prin folosirea metodei inhibitorilor α -naftilaminei — inhibitor de oxidare), că procesul examinat decurge ca o reacție în lanț liniar, determinarea lungimii lanțului.

Izopropilbenzenul (cumenul) — $(CH_3)_2CHC_6H_5(RH)$ se oxidează în fază lichidă în prezența oxigenului molecular începând cu temperaturi comparativ joase (323—333 K). Acest proces decurge ca o reacție în lanț liniar, schema căruia poate fi prezentată sub forma:

Inițierea:

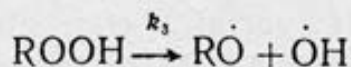


Propagarea:

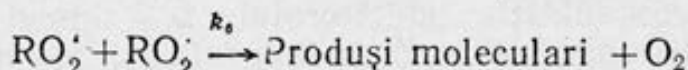
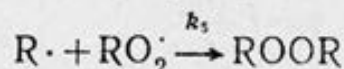


Schema (II.14)

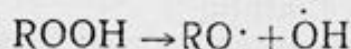
Autoinițierea:



Intreruperea:



Când $k_1 [\text{I}] > k_3 [\text{ROOH}]$, reacția decurge ca o reacție în lanț liniar. În lanț liniar decurge reacția și la temperaturi mici 303—343 K, deoarece hidropoxidul ROOH la asemenea temperaturi nu se descompune și deci nu are loc autoinițierea:



Astfel se poate conchide că produsul principal de reacție la temperaturi comparativ mici este hidropoxidul ROOH— $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OOH})$, care se folosește în industrie la obținerea fenolului și acetonei. La temperaturi ridicate (mai mari de 353 K) are loc descompunerea hidropoxidului ROOH și procesul decurge ca o reacție cu lanț ramificat.

Viteza de inițiere poate fi determinată prin expresia:

$$V_i = \frac{\Delta I}{\Delta t} \quad (\text{II.245})$$

unde ΔI reprezintă variația concentrației azodiizobutironitrilului sau peroxidului de benzoil, mol/l (se determină prin metoda spectrofotometrică) în intervalul de timp Δt , s. Deoarece

$$v_i = k_i [\text{I}] \quad (\text{II.246})$$

$$k_i = \frac{v_i}{[\text{I}]} \quad (\text{s}^{-1}) \quad (\text{II.247})$$

unde k_i este constanta de viteză a reacției de descompunere a inițiatorului (reacție de ordinul unu).

Viteza reacției de propagare pentru cazul cercetat va fi:

$$v = k_2 [\text{RH}] \sqrt{\frac{v_i}{k_6}} \quad (\text{II.248})$$

La 323 K $k_2 = 0,31 \text{ l/mol} \cdot \text{s}$, iar $k_6 = 2,8 \cdot 10^4 \text{ l/mol} \cdot \text{s}$. La 338 K $k_2 = 0,56 \text{ l/mol} \cdot \text{s}$, iar $k_6 = 3,3 \cdot 10^4 \text{ l/mol} \cdot \text{s}$. Deci expresia (II.248) poate fi folosită la determinarea vitezei de reacție la temperaturile 323 K și 338 K, pentru care sunt cunoscute constantele k_2 și k_6 .

Viteza relativă de reacție poate fi calculată prin expresia

$$v = \frac{\Delta [\text{ROOH}]}{\Delta t} \quad (\text{II.249})$$

unde $\Delta [\text{ROOH}]$ reprezintă variația concentrației peroxidului de izopropilbenzen, mol/l (determinat prin una din metodele descrise mai jos), în intervalul de timp Δt , s, în decursul reacției.

Viteza de inițiere poate fi determinată prin metoda cu inhibitori:

$$v_i = f \frac{[\text{Ih}]}{t_i} \quad (\text{II.250})$$

unde $[\text{Ih}]$ — concentrația inhibitorului; t_i — timpul de frânare a reacției (se determină prin metoda grafică), f — numărul de radicali care interacționează cu o moleculă de inhibitor, în cazul cercetat $f = 2$. Raportul

$$\frac{v}{v_i} = j \quad (\text{II.251})$$

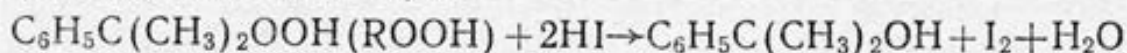
constituie valoarea lungimii lanțului.

Modul de lucru

Utilajul și reactivii: instalația pentru studierea proceselor de oxidare cu oxigen molecular a substanțelor organice în fază lichidă (figura II.32), fotolorimetru, izopropilbenzen, α -nftilamină, azodiizobutironitril, recipient cu oxigen, acid acetic glacial, soluții de KI sau NaI (2 mol/l), soluție de amidon proaspăt pregătită, NH_4SCN , H_2SO_4 (6n), sarea Mohr, alcool metilic.

Metode de determinare a peroxidului de izopropilbenzen

A. Una din metodele de determinare a peroxidului de izopropilbenzen este în baza reacției:



Această reacție decurge stoechiometric. La reacție se folosesc soluții acide de KI sau NaI. Reacția are loc în acid glacial în atmosferă de gaz inert (N_2 sau CO_2). Pentru determinarea $[\text{ROOH}]$

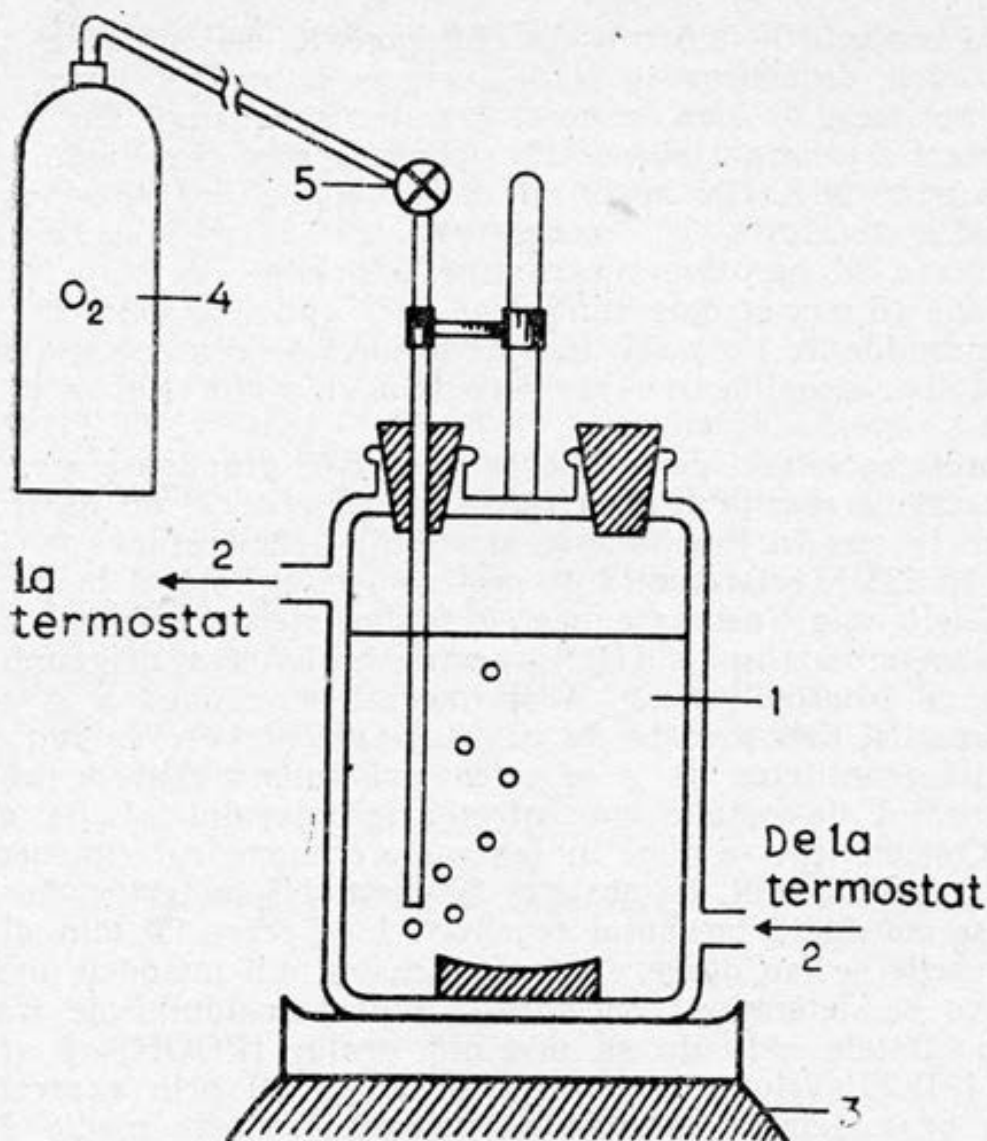


Fig. 11.32. Schema instalației pentru studierea proceselor de oxidare cu oxigen în fază lichidă: 1—vas de reacție; 2—termostaț; 3—agitator magnetic; 4—recipient de oxigen; 5—robinet cu două căi

Într-un balon conic de 50 cm³ se introduc 20 ml de acid acetic glacial, 10 ml soluție de KI sau NaI (concentrația soluției inițiale de KI trebuie să fie de 2 ori mai mare decât concentrația izopropilbenzenului în mediul de reacție) și câteva picături de amidon. Prin acest amestec se barbotează N_2 . Proba de 2 ml din mediul de reacție luată cu pipeta gradată se introduce în acest balon. Peste 2—3 min prin metoda spectrofotometrică se determină densitatea optică a soluției, iar cu ajutorul graficului de calibrare se determină concentrația iodului, în baza căreia se calculează concentrația hidroperoxidului ROOH.

B. O altă metodă, care se folosește la determinarea hidropoxidului de izopropilbenzen, are la bază reacția hidropoxidului cu ioni de Fe^{2+} . Ca rezultat se obțin ioni de Fe^{3+} , care se determină prin reacția cu NH_4SCN prin metoda spectrofotometrică. Pentru determinarea ROOH, 5 ml de soluție din mediul de

reacție, care conțin 10—100 mg de hidroperoxid, se introduc într-un balon conic de 50 cm³ în care în prealabil au fost introduși 5 ml de alcool metilic. Apoi la acest amestec se adaugă 2 ml de soluție de reactiv proaspăt preparată (la prepararea reactivului se dizolvă 0,25 g de NH₄SCN în 50 ml de alcool metilic, se adaugă 0,25 ml soluție de H₂SO₄ cu concentrația de 3 mol/l și se saturează cu sarea Mohr, care nu conține impurități de săruri de Fe(III)). După 15 min se determină densitatea optică a soluției, iar concentrația ionilor de Fe³⁺ (și deci corespunzător concentrația de hidroperoxid de izopropilbenzen), se determină cu ajutorul graficului de calibrare.

I. Determinarea vitezei de reacție (a vitezei de propagare a lanțului). În vasul de reacție (figura II.32) se introduc 25 ml de izopropilbenzen, se pun în funcțiune termostatul (temperatura de la 323 K până la 353 K este numită de profesor) și agitatorul magnetic. Peste 7—10 min (necesare pentru termostatarea soluției) se deschide robinetul 5 (figura II.32), pentru barbotarea oxigenului prin soluția de izopropilbenzen. Apoi imediat se adaugă x g de azodiizobutironitril sau peroxid de benzoil, care servesc ca inițiatori la reacție (cantitatea de g se calculează ținând cont de faptul că în mediul de reacție concentrația inițiatorului să fie de 0,1 mol/l). Concomitent se pune în funcțiune cronometrul (momentul adăugării inițiatorului, termostatat în prealabil la temperatura de reacție, se consideră începutul reacției). La fiecare 30 min din mediul de reacție se iau probe, în care prin una din metodele descrise mai sus se determină concentrația hidroperoxidului de izopropilbenzen. Datele obținute se prezintă grafic $[ROOH]=f(t)$ și în tabelul II.29. Viteza de reacție se calculează prin expresia (II.249). În baza datelor obținute se determină viteza medie de reacție (care reprezintă nu altceva decât viteza de propagare a lanțului în procesul examinat). Pentru a majora esențial viteza de reacție (de 4—10 ori), în mediul de reacție pot fi introduși naftenați de cobalt ($2 \cdot 10^{-4}$ mol/l) sau de sodiu ($1 \cdot 10^{-3}$ mol/l), care cauzează la temperaturi comparativ mici (până la 353 K) mărirea vitezei de inițiere. Naftenații (de cobalt sau de sodiu) se prepară în acizi distilați, care nu conțin impurități, cu numărul de aciditate de 200 mg KOH/g. Sărurile se introduc în izopropilbenzen până la adăugarea inițiatorului și în condiții care asigură trecerea lor în starea omogenă.

II. Determinarea dependenței vitezei de reacție de concentrația inițială a inițiatorului. Prin modul descris în p. I se determină v_m , când în mediul de reacție se introduce inițiatorul (azodiizobutironitrilul sau peroxidul de benzoil) de diferite concentrații (de la 0,075 mol/l până la 3 mol/l, care sunt numite de profesor). De obicei, se numesc două concentrații diferite*.

* Se recomandă ca experiențele de determinare a vitezei de reacție și de determinare a dependenței v_m de concentrația inițiatorului să se efectueze paralel. Ele pot fi începute succesiv cu un interval de 5 min.

III. Determinarea vitezei de inițiere și a lungimii lanțului. Prin modul descris în p. I se determină dependența $[\text{ROOH}] = f(t)$ în absența și prezența a două concentrații de α -naftilamină (de la $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l până la $1 \cdot 10^{-5}$ mol/l, sunt numite de profesor). Aceste experiențe, de asemenea, se recomandă a se efectua paralel cu intervalul de 5 min). α -Naftilamina se introduce în mediul de reacție în cantitate de 0,1—0,5 ml (cantitatea de α -naftilamină necesară pentru introducerea în mediul de reacție se calculează pornind de la concentrația soluției inițiale de α -naftilamină, egală cu $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l), până la adaosul inițiatorului. Volumul total al amestecului de reacție este de 25 ml. Rezultatele obținute — $[\text{ROOH}] = f(t)$ — se prezintă grafic. În baza graficelor obținute se determină timpul de frânare (perioada de inducție) t_i , iar viteza de inițiere se calculează prin expresia (II.250). Apoi se determină viteza de inițiere medie și prin expresia (II.251) se calculează lungimea lanțului. Datele experimentale și calculate se introduc în tabelele II.29 și II.31. Când în calitate de inițiator se folosește azodizobutironitrilul, viteza de inițiere obținută la 323 K poate fi comparată cu cea calculată prin expresia (II.246), deoarece din literatură se cunoaște că:

$$k_i = 1,15 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1} \text{ (323 K)}$$

IV. Evaluarea erorilor de măsurare.

$$\frac{\Delta v_i}{v_i} = \frac{2 \Delta l_h}{l_{h_2} - l_{h_1}} + \frac{2 \Delta t}{t_2 - t_1} \quad (\text{II.252})$$

$$\frac{\Delta v_i}{v_i} = \frac{\Delta l_h}{l_h} + \frac{\Delta t_i}{t_i} \quad (\text{II.253})$$

$$\frac{\Delta v}{v} = \frac{2 \Delta [\text{ROOH}]}{[\text{ROOH}]_2 - [\text{ROOH}]_1} + \frac{2 \Delta t}{t_2 - t_1} \quad (\text{II.254})$$

Forma de prezentare a rezultatelor

Tabelul II.29. Viteza de reacție

... ml de izopropilbenzen;
... ml de inițiator;
 $T = \dots \text{ K}$.

t , min	
$[\text{ROOH}]$, mol/l	
v , mol/l·s	$v_m = \dots$

Se trasează graficul $[\text{ROOH}] = f(t)$.

Tabelul 11.30. Dependența vitezei de reacție de [I]

... ml de izopropilbenzen;
 $T = \dots K$.

[I], mol/l	
v_m , mol/l·s	

Se trasează graficul $v_m = f(t)$.

Tabelul 11.31. Viteza de inițiere

$T = \dots K$.

[α -naftilamină], mol/l	
t_i , s	
v_i , mol/l·s	

Se trasează graficele $[ROOH] = f(t)$, $t_i = f[\alpha\text{-naftilamină}]$.

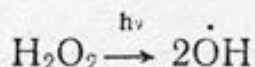
Lucrarea 2

Mecanismul și cinetica descompunerii fotochimice a peroxidului de hidrogen

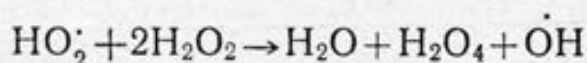
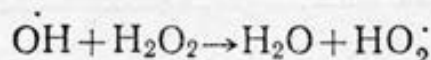
Scopul lucrării: obținerea datelor experimentale privind descompunerea H_2O_2 ca o reacție fotochimică, formarea în decursul reacției a radicalilor OH, realizarea procesului ca o reacție în lanț ramificat. Determinarea vitezei de reacție și constantelor empirice A și φ .

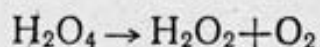
Mecanismul reacției de descompunere fotochimică a peroxidului de hidrogen se redă prin următoarea schemă:

Inițierea:



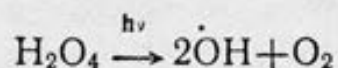
Propagarea:



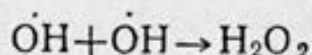


Schema (II.15)

Ramificarea:



Intreruperea:



Deci acest proces decurge ca o reacție în lanț ramificat, în decursul căreia se formează radicalii $\dot{\text{O}}\text{H}$ și $\text{HO}\dot{2}$. Ramificarea lanțului are loc sub acțiunea luminii (ramificare fotochimică). Cinetica respectivă se descrie prin ecuația:

$$v = A e^{\varphi t} \quad (\text{II.255})$$

sau

$$\ln v = \ln A + \varphi t \quad (\text{II.256})$$

unde: v — viteza de reacție; φ — factorul de ramificare; A — coeficientul empiric ($A = \frac{v_i}{\varphi}$, unde v_i este viteza de inițiere a reacției).

În decursul reacției studiate unul din produși este O_2 și deci pentru studiul cinetic al descompunerii fotochimice a H_2O_2 poate fi aplicată metoda volumetrică (în acest scop poate fi folosită și metoda de titrimetrie prin determinarea concentrației H_2O_2 în timpul reacției).

Modul de lucru

Utilajul și reactivii: instalații pentru studiul cinetic al descompunerii fotochimice a H_2O_2 prin metoda volumetrică (figura II.33), CFC-2 (figura II.25), cronometru, H_2O_2 (20—30%)*, paranitrozodimetilanilină (sau alt acceptor specific de radicali $\dot{\text{O}}\text{H}$).

I. Determinarea vitezei de reacție de descompunere a H_2O_2 la întuneric sub acțiunea luminii de zi și a razelor ultraviolete. În balonul de cuarț 4 (figura II.33) se introduc 30 ml de soluție de H_2O_2 (20—30 %) și se efectuează, succesiv sau paralel (dacă se iau trei instalații), trei experiențe, stabilind volumul de gaz degajat din mediul de reacție (reacția se întrerupe după 30 min.). Prima experiență se efectuează la întuneric (balonul de cuarț se izolează de lumină), a doua sub acțiunea luminii de zi, iar a treia sub acțiunea razelor ultraviolete (se pune în funcțiune lampa 2, figura II.33). În toate trei experiențe modul de lucru este același. Balonul

* Se folosește peroxidul de hidrogen purificat prin distilare în vid (pentru înlăturarea inhibitorilor care se găsesc în soluția de H_2O_2 tehnică).

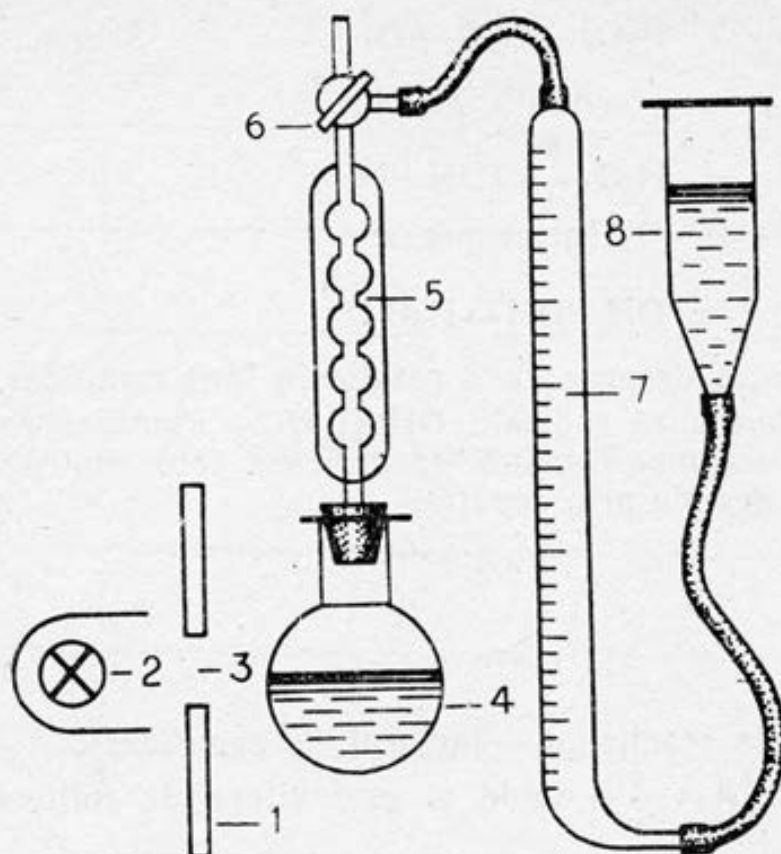


Fig. II.33. Schema instalației pentru studierea cineticii de descompunere fotochimică a peroxidului de hidrogen prin metoda volumetrică: 1 — scut de protecție; 2 — lampă de mercur; 3 — fantă; 4 — balon de cuarț cu volum de 50—100 cm³; 5 — răcitor; 6 — robinet cu două căi; 7 — biuretă gradată; 8 — vas comunicant

de cuarț 4 se leagă cu răcitorul 5, se deschide robinetul cu două căi 6 ca nivelul lichidului în biureta gradată 7 să se stabilească cu ajutorul vasului comunicant 8 la zero. Apoi robinetul 6 se închide și se pun în funcțiune răcitorul și cronometrul (când reacția are loc sub acțiunea razelor ultraviolete, cronometrul și lampa se pun în funcțiune în același timp). Măsurarea volumului de gaz se execută la fiecare 20 min de la începerea reacției (când reacția are loc la întuneric), la fiecare 10 min (când reacția se efectuează sub acțiunea luminii de zi) și la fiecare 2 min (când reacția se execută sub acțiunea razelor ultraviolete). La măsurarea volumului de gaz se echilibrează nivelul lichidului din biureta gradată 7 și vasul comunicant 8.

Rezultatele obținute se introduc în tabelul II.32. În baza acestor date se calculează viteza relativă de reacție la diferite momente de timp $v_t^{O_2}$:

$$v_t^{O_2} = \frac{V_{t_2} - V_{t_1}}{t_2 - t_1} \quad (II.257)$$

unde V_{t_2} și V_{t_1} sunt volumele de gaz corespunzătoare timpurilor t_2 și t_1 .

Comparând valorile $v_t^{O_2}$ obținute pentru același interval de timp în cele trei cazuri studiate (descompunerea H_2O_2 la întuneric, sub acțiunea luminii de zi și a razelor ultraviolete) se stabilește acțiunea luminii de zi și a razelor ultraviolete asupra procesului de descompunere a peroxidului de hidrogen.

II. Detectarea formării de radicali $\dot{O}H$ în decursul reacției și stabilirea mecanismului procesului de descompunere fotochimică a H_2O_2 . A. Influența paranitrozodimetilanilinei (acceptor de radicali $\dot{O}H$) la descompunerea fotochimică a H_2O_2 . Asemănător modului descris în p. I se efectuează reacția de descompunere fotochimică a H_2O_2 sub acțiunea razelor ultraviolete. Paralel se execută, prin același mod, reacția până la începutul căreia în balonul de cuarț cu peroxid de hidrogen se adaugă ... g (concentrația în soluție este de $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l) de paranitrozodimetilanilină (pndma).

Rezultatele obținute se trec în tabelul II.33a și se trasează graficul: $V_t = f(t)$. Ce concluzii se desprind în baza acestor date? Se calculează viteza de inițiere a reacției fotochimice de descompunere a peroxidului

$$v_t^{O_2} = f \frac{[In]}{t_i} \quad (II.258)$$

unde: $[In]$ — concentrația inițială a pndma; t_i — perioada de inducție. Valoarea coeficientului f poate fi considerată egală cu 2.

B. Determinarea vitezei de transformare de pndma și a concentrației relative de radicali $\dot{O}H$. Prin modul descris în p. II A se efectuează reacția de descompunere fotochimică a H_2O_2 în prezența pndma introdusă în mediul de reacție:

- a) până la începutul reacției (prima experiență);
- b) peste 10 min după începutul reacției (a doua experiență);
- c) peste 20 min după începutul reacției (a treia experiență).

Schimbul densității optice a soluției este cauzat de transformarea în decursul reacției a pndma ca rezultat al interacțiunii cu radicalii $\dot{O}H$, care se obțin în mediul reacției (pndma este acceptor specific de radicali $\dot{O}H$).

Cantitatea de pndma transformată în 2 min în decursul reacției se stabilește prin metoda spectrofotometrică ($\lambda_{max} = 440$ nm, $\epsilon_{440} = 3,42 \cdot 10^4$ mol/l·cm), vezi metoda descrisă în lucrarea A. 1 (în cazul cercetat poate fi folosit fotocolorimetrul CFC-2).

Datele experimentale se introduc în tabelul II.33b și în baza lor se determină:

- a) viteza de transformare de pndma:

$$v^{pndma} = \frac{\Delta A}{\Delta t \epsilon_{440} l} \quad (II.259)$$

unde: ΔA — schimbul densității optice a soluției în intervalul de timp Δt , s; ϵ_{440} — coeficientul de extincție; l — grosimea cuvei;

- b) concentrația relativă de radicali $\dot{O}H$:

$$[\dot{\text{OH}}] = \frac{V^{\text{pndma}}}{k_{\text{OH+pndma}} [\text{pndma}]} \quad (\text{II.260})$$

unde: $k_{\text{OH+pndma}} = 1,25 \cdot 10^{10} \text{ l/mol} \cdot \text{s}$; $[\text{pndma}]$ — concentrația pndma în mediul de reacție.

Datele se introduc în tabelul II.33 b.

În baza rezultatelor obținute se fac aprecieri asupra mecanismului de descompunere fotochimică a peroxidului de hidrogen.

III. Determinarea vitezei de reacție și a constantelor A și φ . Prin modul descris în p. I se efectuează reacția de descompunere fotochimică a peroxidului de hidrogen. Datele experimentale se prezintă în tabelul II.34. În baza acestor date se trasează graficul $V=f(t)$ și se calculează viteza de reacție $v_t^{\text{O}_2}$ la diferite intervale de timp prin expresia (II.257), luând de fiecare dată intervalul de timp t_2-t_1 egal cu 2 min. Dependența vitezei de reacție de timp este redată de expresia (II.255). Urmărind dependența $\lg v_t^{\text{O}_2} = f(t)$ — (II.256) — prin metoda grafică (folosind valorile $v_t^{\text{O}_2}$ obținute începând cu timpul când reacția evident decurge ca o reacție în lanț ramificată), se determină valorile φ și $\lg A$. Factorul de ramificare φ se calculează din expresia $\varphi = \text{tg } \alpha$, unde α este unghiul dreptei obținute (figura II.34) cu axa, care indică timpul. Valoarea $\lg A$ este egală cu $\lg v_t^{\text{O}_2}$, când $t=0$ (se determină în baza figurii II.34) ca segmentul delimitat prin intersecția dreptei obținute cu axa $\lg v_t^{\text{O}_2}$, când $t=0$).

Calculul vitezei de inițiere se efectuează folosind expresia

$$v_i = A \varphi \quad (\text{II.261})$$

Datele experimentale și calculate se introduc în tabelul II.34.

IV. Evaluarea erorii de măsurare:

$$\frac{\Delta v_t^{\text{O}_2}}{v_t^{\text{O}_2}} = \frac{2\Delta V_t}{V_{t_2} - V_{t_1}} + \frac{2\Delta t}{t_2 - t_1} \quad (\text{II.262})$$

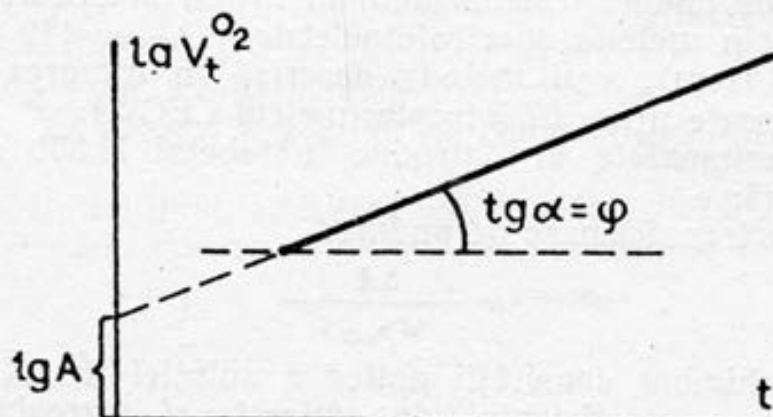


Fig. II.34. Dependența $\lg v_t^{\text{O}_2} = f(t)$

Forma de prezentare a rezultatelor

Tabelul 11.32. Viteza de reacție la întuneric și lumină
... ml de H_2O_2 cu partea de masă de ... %.

Condițiile de efectuare a reacției								
la întuneric			sub acțiunea luminii			sub acțiunea razelor ultraviolete		
t , min	V_t , cm ³	$v_t^{O_2}$, mol/l·s	t , min	V_t , cm ³	$v_t^{O_2}$, mol/l·s	t , min	V_t , cm ³	$v_t^{O_2}$, mol/l·s

$$\frac{v_t^{O_2} \text{ (lumină de zi)}}{v_t^{O_2} \text{ (întuneric)}} = \dots$$

$$\frac{v_t^{O_2} \text{ (raze ultraviolete)}}{v_t^{O_2} \text{ (lumină de zi)}} = \dots$$

Se trasează graficul $v_t = f(t)$.

Tabelul 11.33a. Perioada și viteza de inițiere
Concentrația inițială de pndma este de ... mol/l.

t , min	V_t , cm ³ (fără pndma)	V_t , cm ³ (în prezența pndma)	t_i , min	$v_t^{O_2}$, mol/l·s
--------------	---	--	----------------	--------------------------

Se trasează graficul $V_t = f(t)$.

Tabelul 11.33b. Viteza de transformare a pndma și $[OH]$
Concentrația inițială a pndma este de ... mol/l;
Grosimea cuvei este de ... mm;
Timpul când se introduce pndma în mediul de reacție este de ... s.

t , s	A	ΔA	v^{pndma} , mol/l·s	$[OH]$, mol/l
------------	-----	------------	--------------------------	-------------------

Tabelul 11.34. Valorile constantelor A și φ

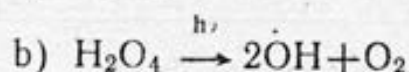
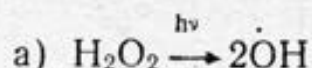
t , min	V_t , cm ³	$v_t^{O_2}$, mol/l·s	φ	$\lg A$	A	v_t
-----------	-------------------------	--------------------------	-----------	---------	-----	-------

Se trasează graficele $V_t = f(t)$; $v_t^{O_2} = f(t)$; $\lg v_t^{O_2} = f(t)$.

Lucrarea 3

Determinarea randamentului cuantic la descompunerea peroxidului de hidrogen

Procesul de descompunere fotochimică a peroxidului de hidrogen decurge ca o reacție în lanț ramificat. Mecanismul acestui proces este redat de schema prezentată în lucrarea B.2. Fotonii, numiți convențional «chimici», se consumă în două reacții elementare:



La începutul reacției, atunci când $[\text{H}_2\text{O}_2]$ este mică, fotonii se consumă la reacția a. Când concentrația H_2O_2 se micșorează, fotonii «chimici» se consumă la reacția b. O mare parte de fotoni din regiunea UV se absorb de moleculele de apă, impurități, radicali $\dot{\text{O}}\text{H}$ etc., prin trecerea energiei fotonilor în căldură. Acești fotoni se numesc convențional «de căldură».

Deci, cunoscând intensitatea radiației luminoase I_0 , temperatura soluției de H_2O_2 la începutul T_0 și sfârșitul T reacției și intensitatea fluxului de lumină trecut prin mediul de reacție I , se pot calcula cantitatea de căldură ΔQ_g echivalentă cuantelor de căldură absorbite, cantitatea de fotoni «chimici» n_c și «de căldură» n_t și randamentul cuantic j . Se folosesc următoarele ecuații pentru calculul:

a) numărul general de fotoni absorbiți n_g :

$$n_g = \Sigma \Delta I \Delta t / (h\nu) \quad (\text{II.263})$$

unde: $\Delta I = I_i - I_0$; h — constanta lui Planck; ν — frecvența ($\nu = 1/\lambda$, unde λ este lungimea de undă a fluxului de lumină);

b) cantităților de căldură absorbită la radiația amestecului de reacție:

$$\Delta Q_i = cm \Delta T \quad (\text{II.264})$$

iar

$$\Delta Q_g = \Sigma \Delta Q_i \quad (\text{II.265})$$

unde: c — căldura specifică a amestecului de reacție (se consideră egală cu căldura specifică a apei), $\text{kJ/mol} \cdot \text{K}$; m — masa soluției studiate (se consideră egală cu masa apei de același volum), g;

c) numărului total de fotoni de căldură n_t :

$$n_{t_i} = \Delta Q_i / (h\nu) \quad (\text{II.266})$$

$$n_t = \Sigma n_{t_i} \quad (\text{II.267})$$

unde n_{t_i} este numărul de fotoni «de căldură» pentru perioade separate;

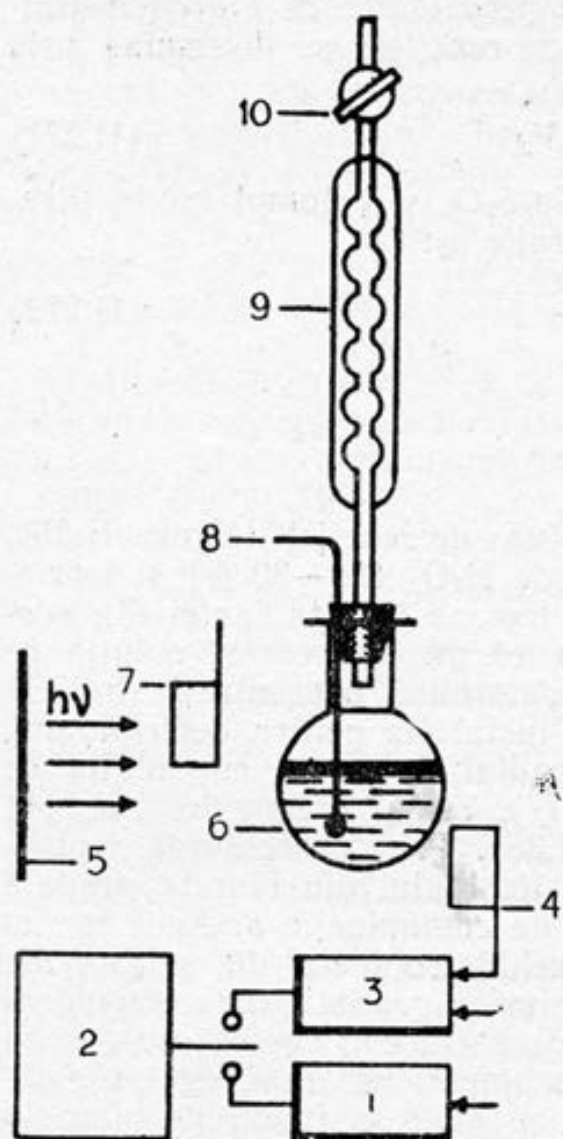


Fig. II.35. Schema instalației pentru determinarea randamentului cuantic: 1 — bloc electronic de temperatură; 2 — măsurător de flux de lumină și de temperatură; 3 — bloc electronic de flux de lumină; 4, 7 — detectoare de semiconductori; 5 — sursă de raze ultraviolete; 6 — balon de cuarț de 50—100 cm³; 8 — termocuplu de semiconductori; 9 — răcitor; 10 — robinet.

ție de H₂SO₄ cu concentrația de 4 mol/l, 0,4 g KI (exces), 3 picături soluție de (NH₄)₂ Mo O₄ cu partea de masă de 30%. Apoi acest amestec se titrează cu soluție de Na₂S₂O₃ cu concentrația de 0,1 mol/l

d) cantității totale de fotoni «chimici»:

$$n_c = n_g - n_t \quad (\text{II.268})$$

e) numărului de molecule de H₂O₂ descompuse:

$$n_{\text{H}_2\text{O}_2} = \Delta C_{\text{H}_2\text{O}_2} V_r / 1000 \quad (\text{II.269})$$

unde: V_r — volumul soluției studiate; ml; ΔC — diferența concentrațiilor de H₂O₂ la începutul și sfârșitul reacției (se determină prin metodele volumetrică și titrimetrică;

f) randamentului cuantic:

$$j = n_{\text{H}_2\text{O}_2} / n_c \quad (\text{II.270})$$

Modul de lucru

Utilajul și reactivii: instalație pentru determinarea randamentului cuantic (figura II.35), cronometru, H₂O₂ (20—30%)*, H₂SO₄ (4 mol/l), (NH₄)₂MoO₄ (soluție cu partea de masă de 30%), KI, Na₂S₂O₃ (soluție cu concentrația de 0,1 mol/l), amidon.

La determinarea randamentului cuantic se folosește instalația, schema căreia este prezentată în figura II.35.

Determinarea concentrației H₂O₂ prin metoda titrimetrică

Concentrațiile inițială și finală de H₂O₂ se determină prin modul următor: la 10 ml de H₂O₂ care se introduc într-un balon conic de 100 cm³ se adaugă 4 ml de solu-

* Se folosește peroxidul de hidrogen purificat prin distilare în vid (pentru înlăturarea inhibitorilor care se introduc în soluția de H₂O₂ în procesul comerțului).

în prezența amidonului. Concentrația peroxidului de hidrogen (inițială sau nereacționată la întreruperea reacției) se determină prin expresia:

$$n_1 V_1 = n_2 V_2 \quad (II.271)$$

unde n_1 și V_1 sunt concentrația de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ și volumul lui la titrarea lui $V_2 = 10$ ml de H_2O_2 de concentrație n_2 :

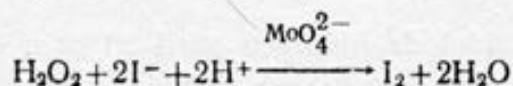
$$n_2 = \frac{n_1 V_1}{V_2} \quad (II.272)$$

Determinarea randamentului cuantic

Balonul de cuarț de 50—100 cm³ (vas de reacție) (figura II.35), în care se introduc 40 ml de soluție de H_2O_2 (20—30 %) și termocuplul 8 se unește cu răcitorul și se fixează în fața fantei din scutul 1 (figura II.33). Paralel se iau 10 ml de aceeași soluție de H_2O_2 și prin metoda titrimetrică se determină concentrația inițială de H_2O_2 . În continuare se montează instalația pentru determinarea randamentului cuantic, în fața balonului de cuarț cu soluție de H_2O_2 se fixează unul din detectori (7), iar al doilea detector (4) se instalează după balon (figura II.35). Prin deschiderea robinetului 10 se stabilește la zero nivelul lichidului din biureta gradată 7 (figura II.33) cu ajutorul vasului de comunicație 8. Apoi se pune în circulație apa din răcitor, se închide robinetul 10, se face din nou controlul nivelului de lichid în biureta gradată, care trebuie să fie egal cu cel din vasul de comunicare (în caz contrar se deschide din nou robinetul 10 pentru un moment, iar după egalarea nivelurilor de lichid se închide). Apoi se pune în funcțiune lampa 5 și se așteaptă stabilirea regimului staționar al sursei de lumină. După eliminarea a 1—1,5 cm³ de O_2 , se introduc simultan detectoarele de intensitate a fluxului de lumină (4 și 7), cronometrul și se fixează nivelul lichidului în biuretă (prin egalarea în prealabil a nivelurilor de lichid în biuretă și vasul comunicant). Acest moment se consideră începutul reacției. În continuare la fiecare 5 minute se înregistrează valorile de intensitate a fluxului de lumină, ale temperaturii în mediul de reacție (pentru aceasta «mărimea de înregistrare» se trece în poziția «I» sau «T») și schimbul nivelului lichidului în biureta gradată.

Datele experimentale se introduc în tabelul II.36. După 15—20 de măsurători se înregistrează nivelul lichidului din biureta grada-

* Sub acțiunea catalitică a MoO_4^{2-} peroxidul de hidrogen reacționează cu I^- în mediul de reacție acid prin formarea iodului molecular:



tă 7 (figura II.33). Din diferența dintre nivelul final și cel inițial se calculează volumul de O_2 (ΔV) format în decursul reacției în baza căruia (luând în considerație și volumul de O_2 ($\Delta V'$) dizolvat în apă, care depinde de condițiile de efectuare a reacției, vezi tabelul II.35) se determină cantitatea $C_{H_2O_2}$ de H_2O_2 transformată în timpul reacției:

$$C_{H_2O_2} = \frac{(\Delta V + \Delta V') \cdot 2 \cdot 1000}{22400 \cdot V_r} \quad (\text{mol/l}) \quad (\text{II.273})$$

Prin metoda titrimetrică la sfârșitul (la întreruperea) reacției se determină concentrația finală de H_2O_2 și valoarea ΔC (cantitatea de H_2O_2 transformată la reacție), care se suprapune cu valoarea obținută din (II. 273).

Tabelul II.35. Dizolvarea O_2 în apă

T, K	288	293	298	303	313
Volumul de O_2 , cm^3 , dizolvat în 1 ml de $H_2O(1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa})$	0,0341	0,0310	0,0283	0,0276	0,0231

În baza datelor experimentale se prezintă graficele $I_0 = f(t)$; $I = f(t)$; $Q = f(t)$; $T = f(t)$; vezi figura II.36, a, b și se calculează: n_g prin ecuația (II.263) (se determină prin însumarea valorilor medii, în interval de 5 min, ale diferenței intensităților I_0 și I_t ale fluxului). Valorile obținute se împart la $h\nu = \frac{h}{\lambda}$; Q_i și Q_g — (II.264), (II.265); n_{ti} și n_t — (II.266), (II.267); n_c — (II.268); $n_{H_2O_2}$ — (II.269) și j — (II.270).

Datele calculate se introduc, de asemenea, în tabelul II.36. În baza datelor experimentale obținute (tabelul II.36) pot fi calculate și valorile constantelor A și φ (prin modul descris în lucrarea B.2).

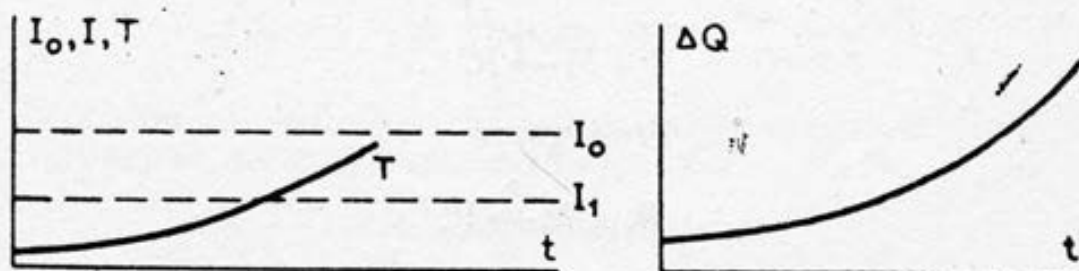


Fig. II.36. Graficele folosite pentru calculul fotonilor «chimici» (a) și «de căldură» (b), adsorbiți la descompunerea fotochimică a peroxidului de hidrogen

Tabelul 11.36. Randamentul cuantic

Temperatura inițială a amestecului de reacție este de ... K;
Volumul soluției inițiale de H_2O_2 este de ... ml;
Presiunea atmosferică este de ... Pa.

t , min	I_0	I_t	ΔI	T_t , K	ΔT	Q_t , kJ/mol	ΔQ_g , kJ/mol	n_g	n_{t1}	n_z	v_{O_2} , cm ³	$n_{H_2O_2}$	i
--------------	-------	-------	------------	--------------	------------	-------------------	--------------------------	-------	----------	-------	--------------------------------	--------------	-----

Se prezintă graficele $I_0=f(t)$; $I=f(t)$; $\Delta Q=f(t)$; $T=f(t)$.

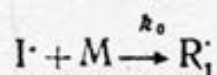
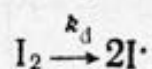
Lucrarea 4

Studiul cinetic al procesului de polimerizare radicalică a metilmetacrilatului

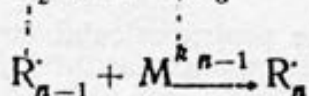
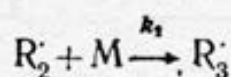
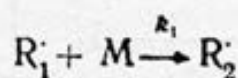
Scopul lucrării: determinarea constantei efective de viteză a procesului, ordinului de reacție în raport cu concentrația inițiatorului și argumentarea schemei mecanismului reacției de polimerizare radicalică a metilmetacrilatului.

Polimerizarea este o metodă de sinteză a polimerilor care constă în unirea moleculelor monomere printr-un mecanism de reacție în lanț. În dependență de natura chimică a promotorului, se disting polimerizarea radicalică și polimerizarea ionică. Studiul minuțios al mecanismului de polimerizare radicalică a evidențiat particularitățile reacției în lanț, respectiv existența celor trei etape: inițierea, propagarea și întreruperea lanțului. Schematic polimerizarea radicalică poate fi redată astfel:

Inițierea:

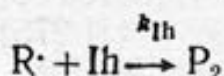
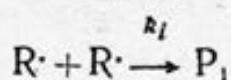


Propagarea:

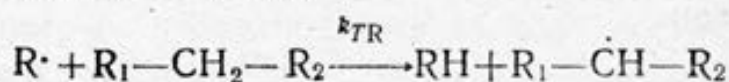
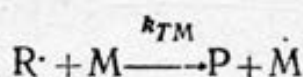


Schema (II.16)

Înteruperea:



Transfer de lanț:



unde: I_2 — inițiator; $I\cdot$ — particulă activă (radical); M — monomer; $R_1\cdot, R_2\cdot, R_3\cdot, \dots, R_{n-1}\cdot$ — radicali; P — produși; k_d — constanta de disociere termică a inițiatorului; k_0 — constanta vitezei de inițiere; $k_1 \simeq k_2 \simeq k_3 \simeq \dots \simeq k_n = k_p$ — constanta de viteză de propagare a lanțului; k_t — constanta de întrerupere pătratică a lanțului; k_{Ih} — constanta de viteză de inhibare; k_{TM} — constanta de viteză de transfer la monomer; k_{TR} — constanta de viteză de transfer la produs; k_{TS} — constanta de viteză de transfer la solvent.

Considerând că reacția de polimerizare include doar inițierea termică, propagarea (cu participarea radicalilor activi, fără transfer de lanț) și întreruperea pătratică (anume astfel poate avea loc polimerizarea metilmetacrilatului), ecuația vitezei de polimerizare radicalică se poate obține în felul următor: se scrie ecuația vitezei de inițiere:

$$v_i = k_i C_{I_2} \quad (II.274)$$

unde C_{I_2} este concentrația inițiatorului, apoi ecuația vitezei de reacție:

$$v_p = - \frac{d[M]}{dt} = k_p [R\cdot] [M] \quad (II.275)$$

După aceasta se reprezintă viteza reacției de întrerupere pătratică

$$-v_t = k_t [R\cdot] [R\cdot] = k_t [R\cdot]^2 \quad (II.276)$$

Schimbul concentrației radicalilor activi în sistem (în lipsa inhibitorilor) se poate prezenta prin expresia:

$$\frac{d[R\cdot]}{dt} = v_i - k_t [R\cdot]^2 \quad (II.277)$$

Considerând condițiile de staționaritate $\left(\frac{d[R\cdot]}{dt} = 0\right)$ din (II.277), rezultă:

$$[R] = \frac{v_i^{1/2}}{k_i^{1/2}} \quad (\text{II.278})$$

Substituind în (II.278) valoarea v_i prin expresia (II.274) și introducând ecuația obținută în (II.275), se obține ecuația cinetică a procesului de polimerizare radicalică:

$$-\frac{d[M]}{dt} = \frac{k_p k_i^{1/2}}{k_t^{1/2}} [M] [C_{12}]^{1/2} \quad (\text{II.279})$$

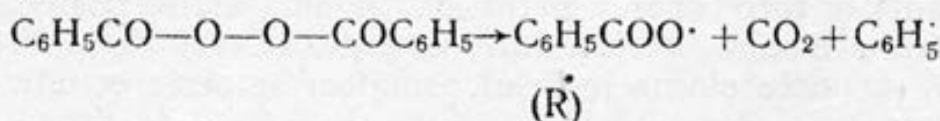
sau

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_{ef} [C_{12}]^{1/2} \quad (\text{II.280})$$

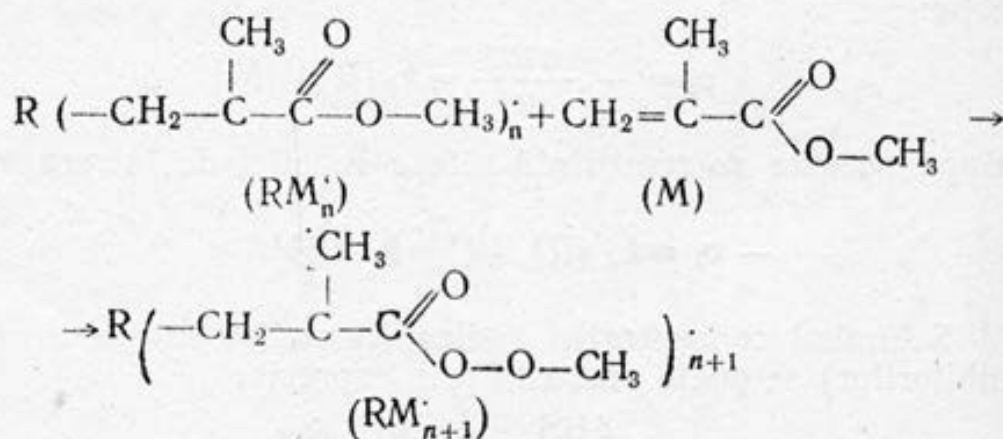
unde:

$$k_{ef} = \frac{k_p k_i^{1/2}}{k_t^{1/2}} [M]$$

Privitor la polimerizarea metilmetacrilatului se cunoaște că aceasta poate avea loc în faza condensată în lipsa solventului. Polimerizarea completă are loc în decurs de 30 min. Polimerizarea deplină a monomerului conduce la formarea unui bloc care capătă forma vasului de reacție. Ca inițiator poate fi folosit peroxidul de benzoil, care la temperaturi comparativ joase se descompune, generând doi radicali liberi:



Propagarea lanțului la polimerizarea radicalică a metilmetacrilatului poate fi exemplificată prin reacția:



La desfășurarea procesului de polimerizare radicalică a metilmetacrilatului se schimbă volumul amestecului de reacție și deci studiul cinetic poate fi efectuat prin utilizarea metodei dilatometrice de analiză.

În cazul examinat viteza medie de reacție se calculează prin expresia:

$$v_p = \Delta V' / (V' \delta_m \Delta t) \quad (\text{II.281})$$

unde: Δt — intervalul de timp între două măsurători succesive; $\Delta V'$ — variația volumului amestecului de reacție în intervalul de timp Δt ; V — volumul inițial al amestecului de reacție măsurat la temperatura camerei; V' — volumul inițial al amestecului de reacție la temperatura de desfășurare a procesului de polimerizare ($V' = V [1 + d_m (T_p - T_c)]$, unde $d_m = 0,001$ ml/grad — coeficientul de dilatare a metilmetacrilatului; T_p — temperatura la care are loc procesul de polimerizare; T_c — temperatura de cameră); $\delta_m = \frac{1}{\rho_m} - \frac{1}{\rho_p}$ — diferența volumelor specifice ale monomerului și polimerului ($\rho_m = 1,19$ g/cm³; $\rho_p = 0,937$ g/cm³).

Modul de lucru

Aparatele și reactivii: catetometru (vezi anexa 2), soluție de peroxid de benzoil de 0,005 g/ml; 0,004 g/ml; 0,003 g/ml; și 0,002 g/ml în metilmetacrilat*, metilmetacrilat pur.

I. Determinarea vitezei de reacție a procesului de polimerizare.

1. Prin volumul de 100 ml de soluție de peroxid de benzoil (concentrația este numită de profesor) în metilmetacrilat și 50 ml de metilmetacrilat pur în decurs de 30 min se trece argon sau azot (pentru substituția completă a oxigenului).

2. Dilatometrul, prin care în prealabil, de asemenea, se trece argon sau azot, se umple cu soluția preparată de metilmetacrilat cu ajutorul unei seringi cu ac lung în așa mod, încât meniscul soluției să fie puțin observat în sfera dilatometrului.

3. Dilatometrul se închide cu un dop și se introduce în termosta, la care în prealabil a fost stabilită temperatura de 323K.

4. Peste 5 min după introducerea dilatometrului în termosta se fixează nivelul meniscului cu ajutorul catetometrului. Măsurătorile următoare se fac peste fiecare 3 min în decurs de 30 min.

Datele experimentale și calculate se introduc în tabelul II.37.

II. Determinarea ordinului de reacție în raport cu concentrația inițiatorului și constantei efective de viteză. Prin modul de lucru descris în p. I. se determină viteza medie de reacție pentru 4—5 concentrații de peroxid de benzoil (de la 0,002 până la 0,005 g/ml, după indicația profesorului)**.

Datele experimentale și calculate se introduc în tabelele II.37 și II.38. În baza datelor obținute, prin metoda grafică ($\lg v =$

* Nu se permite folosirea peroxidului de benzoil în stare solidă, din cauza instabilității lui și posibilității de a se descompune, provocând o explozie.

** Se folosește soluția peroxidului de benzoil în metilmetacrilat.

$=f(\lg C_{I_2})$, se determină ordinul de reacție în raport cu concentrația inițiatorului. În conformitate cu ecuația II.280

$$v_P = k_{ef} [C_{I_2}]^{1/2} \quad (II.282)$$

sau

$$\lg v_P = \lg k_{ef} + 0,5 \lg C_{I_2} \quad (II.283)$$

Se verifică dacă are loc o astfel de dependență în cazul examinat (ceea ce confirmă mecanismul presupus al procesului de polimerizare al metilmetacrilatului). Se determină, prin metoda grafică, în baza ecuației (II.283), utilizând datele experimentale din tabelul II.38, valoarea k_{ef} (constantei efective de polimerizare).

Forma de prezentare a rezultatelor

Tabelul II.37. Viteza de reacție a procesului de polimerizare

Temperatura de cameră este de ... K.

Temperatura la care are loc procesul de polimerizare este de ... K;

Volumul inițial al amestecului de reacție este de ... ml.

C_{I_2} , mol/l	t , min	Indicațiile catetometrului	V' ml,	v_P	$\overline{v_P}$
----------------------	--------------	-------------------------------	-------------	-------	------------------

Tabelul II.38. Ordinul de reacție în raport cu C_{I_2} și k_{ef}

C_{I_2}	
$\lg C_{I_2}$	
v_P	
$\lg v_P$	

Se trasează graficul $\lg v_P = f(\lg C_{I_2})$,

$n = \dots$

$k_{ef} = \dots$

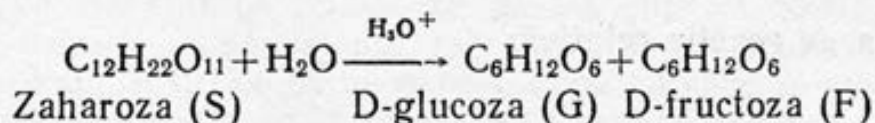
C. Cataliza acido-bazică

Lucrarea 1

Inversia zaharozei

Scopul lucrării: studiul dependenței vitezei de reacție de concentrația catalizatorului H_3O^+ ; determinarea constantei de viteză globală k_{cat} , specifică acidă $k_{\text{H}_3\text{O}^+}$ și a reacției necatalizate k_{necat} , calculul valorii $\Delta E = E_{\text{necat}} - E_{\text{cat}}$ și determinarea efectului salin.

Zaharoza în soluții apoase se hidrolizează și ca rezultat se obțin glucoza și fructoza. Acest proces este catalizat prin ioni de H_3O^+ (cataliză specifică acidă). Schema generală poate fi scrisă sub forma:



iar mecanismul de reacție este redat prin schema (II.4). Aceasta este o reacție de ordinul doi și legea vitezei poate fi scrisă sub forma:

$$v = k' [\text{S}] [\text{H}_2\text{O}]$$

Dar reacția decurge în soluții apoase, $[\text{H}_2\text{O}] \gg [\text{S}]$. Concentrația inițială a zaharozei este de 10–20 % sau 0,06 mol/l, iar $[\text{H}_2\text{O}] = 4,44$ mol/l. La sfârșitul reacției rămân nereacționați 4,38 mol/l de H_2O , deci concentrația apei în decursul reacției poate fi considerată constantă. Astfel ecuația cinetică devine:

$$v = k [\text{S}] \quad (\text{II.284})$$

deoarece și concentrația catalizatorului în timpul reacției este constantă. Valoarea constantei de viteză k depinde de concentrația ionilor H_3O^+ :

$$k = k_{\text{H}_3\text{O}^+} [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (\text{II.285})$$

sau

$$\lg k = \lg k_{\text{H}_3\text{O}^+} - \text{pH} \quad (\text{II.286})$$

Astfel se poate conchide că în condițiile menționate reacția de inversie a zaharozei decurge ca o reacție de ordinul unu (pseudomoleculară) și respectă legitatea:

$$k = 1/t \ln \frac{C_0}{C_0 - C_x} \quad (\text{II.287})$$

unde C_0 și $(C_0 - C_x)$ sunt concentrațiile zaharozei inițiale ($t=0$) și la timpul t .

Zaharoza este dextrogiră ($[\alpha]_x^{20} = 66,5^\circ$), iar amestecul de glucoză și fructoză levogir, deoarece glucoza rotește planul de polarizare la dreapta ($[\alpha]_x^{20} = 52,7^\circ$) și fructoza la stânga ($[\alpha]_x^{20} = -92^\circ$). Intrucât fructoza rotește planul de polarizare la stânga, în decursul hidrolizei unghiul de rotație se micșorează esențial, căpătând chiar și valori negative. Insemnând prin α_0 , α_t și α_∞ unghiurile de rotație la începutul reacției, la timpul t și, corespunzător, la sfârșitul reacției, concentrațiile zaharozei pot fi înlocuite prin diferența unghiurilor de rotație proporționale cu concentrațiile:

$$C_0 = \text{const } (\alpha_0 - \alpha_\infty) \quad (\text{II.288})$$

$$C_x = \text{const } (\alpha_0 - \alpha_t) \quad (\text{II.289})$$

$$C_0 - C_x = \text{const } (\alpha_t - \alpha_\infty) \quad (\text{II.290})$$

Deci:

$$k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} \quad (\text{II.291})$$

iar viteza de reacție relativă:

$$v = \frac{\alpha'_t - \alpha''_t}{t'' - t'} \quad (\text{II.292})$$

unde α'_t și α''_t reprezintă valorile unghiurilor de rotație la timpurile t' și t'' .

Modul de lucru

Utilajul și reactivii: polarimetru, termostatat, soluție de zahăr de 10 %, 15 % sau 20 % (se pregătește înainte de efectuarea lucrării prin dizolvarea cantității corespunzătoare de zahăr în apă distilată într-un balon cotat de 100 cm³). Concentrația este indicată de profesor. Acid clorhidric (1 mol/l, 2 mol/l; 3 mol/l; 4 mol/l), clorură de sodiu.

Schema și modul de lucru cu polarimetrul

Deci, după cum s-a menționat mai sus, viteza de inversie a zaharozei (zaharul de trestie) se stabilește prin măsurarea unghiului de rotație a planului de polarizare care se modifică în timp. În acest scop se folosește polarimetrul cu penumbră.

Schema polarimetrului este dată în figura II.37.

Principiul de funcționare a polarimetrului

Polarizorul 3 constă din 2 prisme ale lui Nicol. Prisma cu dimensiuni mai mici acoperă jumătate din câmpul ocular. Planurile

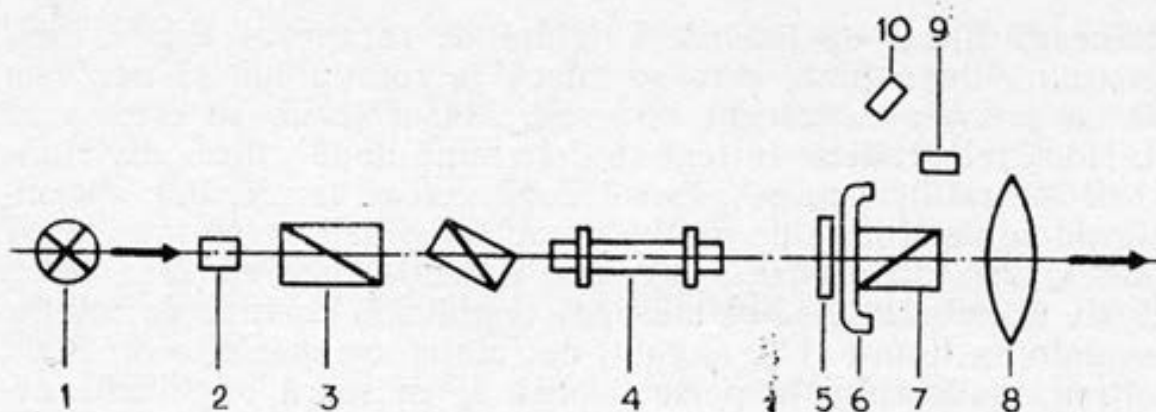


Fig. 11.37. Schema polarimetrului: 1 — sursă de lumină; 2 — filtru de lumină; 3 — polarizor (constă din două prisme Nicol); 4 — tub polarimetric; 5 — limb; 6 — indicator; 7 — analizor (prisma lui Nicol); 8 — ocular; 9 — lentilă; 10 — oglindă

de polarizare ale acestor prisme se găsesc sub un unghi față de altul. Din această cauză câmpul care se vede în ocularul 8, este împărțit în 2 jumătăți, ce se deosebesc după culoare și intensitatea iluminării. Polarizorul e fix.

Analizorul 7 se poate roti în jurul axei optice a aparatului. Prin rotirea analizorului se poate găsi o poziție, la care prismele lui Nicol se încrucișează și lumina nu trece. Dacă între polarizor și analizor se introduce o substanță optic activă, atunci câmpul ocular se luminează și pentru a obține din nou întuneric e nevoie de a roti analizorul cu un unghi oarecare. Fixarea polarizorului la întuneric nu poate fi realizată suficient de exact, de aceea se stabilește egalitatea iluminării ambelor jumătăți ale câmpului ocular (aranjarea la penumbră). La o altă poziție a analizorului câmpul ocular este împărțit în două părți diferite după iluminare sau e iluminat intens în întregime.

Acest dispozitiv permite efectuarea măsurărilor cu precizie mai mare. Dacă poziția de penumbră este stabilită corect (figura 11.38, b), atunci cea mai mică rotație a analizorului în dreapta (figura 11.38, c) ori în stânga (figura 11.38, a) determină anularea egalității iluminărilor celor două câmpuri vecine. Ca sursă de lumină se folosește o lampă electrică. Pentru a obține lumină monocromatică

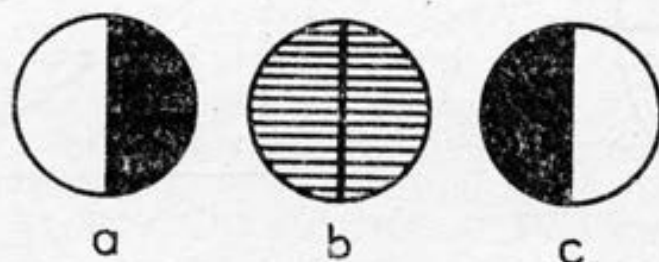


Fig. 11.38. Câmpul ocular în polarimetrul cu penumbră

se utilizează filtrul de lumină. Unghiul de rotație al analizorului se determină după limb, care se mișcă la rotația lui, și noniusul imobil cu precizie de zecimi de grad. Măsurătorile se efectuează astfel. Numărul gradelor întregi se determină după ultima diviziune (a scării centrale), care se găsește după zeroul vernierului; zecimile de grad se determină pe partea dreaptă a scării vernierului după diviziunea care într-o poziție oarecare coincide cu diviziunea scării principale a limbului. Așa se măsoară unghiurile pozitive de rotație. De exemplu, în figura II.39 unghiul de rotație are mărimea de $21,0^\circ$. La rotirea analizorului în partea opusă se măsoară unghiurile negative de rotație. Zecimile de grad se determină după diviziunile din partea stângă a scării noniusului.

I. Studiarea influenței catalizatorului H_3O^+ la hidroliza zaharozei și determinarea valorii ΔE . A. Determinarea constantei de viteză în absența catalizatorului k_{necat} . Soluția de zahăr după filtrare cu volumul de 100 ml se transferă într-un balon conic care se astupă cu un dop și se introduce în termostaț (nivelul de apă în termostaț trebuie să fie la același nivel ca și soluția). Se termostatează 20 min la temperatura de 313 K (323 K). Apoi cu pipeta se iau probe (prima după 20 min de la introducerea soluției în termostaț) la fiecare oră, se introduc în polarimetru și se determină valorile unghiului de rotație α_t . Reacția decurge încet și se termină peste 10–12 ore. Pentru determinarea valorii α_∞ , din soluția inițială de zahăr se iau 40 ml care se introduc într-un balon conic de 100 cm³ unit cu răcitor tubular cu apă și se încălzesc timp de 180 min la temperatura de 343 K (se folosește baia de apă). Valoarea α_0 se determină în mod grafic: $\lg(\alpha_t - \alpha_\infty) = f(t)$, figura II.40, prin extrapolarea dreptei obținute până la interceptul cu ordonata la $t=0$ (în acest caz $\lg(\alpha_0 - \alpha_\infty) = \lg(\alpha_t - \alpha_\infty)$) și din această expresie se calculează α_0). Determinarea k_{necat} se efectuează aplicând ecuația (II.291). Datele experimentale și calculate se introduc în tabelul II.39.

B. Determinarea constantei de viteză k_{cat} în prezența catalizatorului HCl. Soluția de zahăr cu volumul de 50 ml (concentrația este

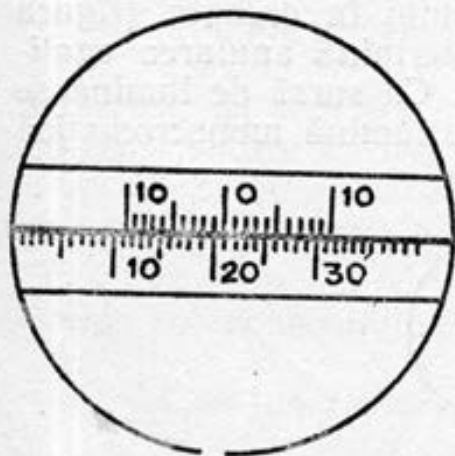


Fig. II.39. Măsurarea unghiului

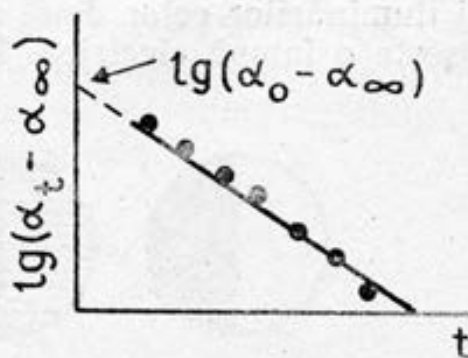


Fig. II.40. Determinarea grafică a unghiului α_0 .

indicată de profesor) după filtrare se introduce într-un balon conic și apoi se termostatează (la temperatură indicată de profesor, care poate varia de la 293 K până la 313 K). În alt balon conic se termostatează o soluție de 50 ml de HCl (concentrația este indicată de profesor). După 20 min (necesare pentru termostatare) cele două soluții se amestecă, citindu-se timpul ($t=0$) și la fiecare 3 min (3 măsurători), 5 min (5 măsurători), 10 min. (2 măsurători), 30 min (2 măsurători) se fac citirile la polarimetru (se determină valorile α_t).

Imediat după amestecul soluției de zahăr și acid clorhidric, din vasul de reacție se iau 20 ml de soluție, care se introduc într-un balon conic de 100 cm³, unit cu un răcitor tubular cu apă și se încălzește într-o baie de apă la 333 K timp de 60 min. Apoi soluția se răcește până la temperatura de studiu și se măsoară α_∞ . Valoarea α_0 se determină prin metoda grafică ca și în cazul precedent (figura II.40). Determinarea constantei de viteză k_{cat} se efectuează prin ecuația (II.291).

Datele experimentale și calculate se introduc în tabelul II.40.

C. Determinarea valorii ΔE (scăderii energiei de activare în prezența catalizatorului). Prin modul descris în p. A și B se determină valorile k_{necat} și k_{cat} . Deoarece

$$k_{necat} = A_1 e^{-E_{necat}/RT}$$

iar

$$k_{cat} = A_2 e^{-E_{cat}/RT}$$

admițând că valorile A_1 și A_2 nu diferă esențial ($A_1 \approx A_2$), se poate scrie:

$$k_{cat}/k_{necat} = e^{\Delta E/RT} \quad (II.293)$$

unde R este constanta universală a gazelor (8,314 J·mol⁻¹·K⁻¹).

Din expresia (II.293) se calculează valoarea ΔE , care indică scăderea energiei de activare în prezența catalizatorului cu o oarecare aproximație (deoarece hidroliza zaharozei și în absența acidului este catalizată și de ionii de H₃O⁺ care se formează prin disocierea apei).

II. Determinarea dependenței vitezei de reacție de concentrația catalizatorului. Prin modul descris în p. I. B se determină valorile α_t la 6—8 intervale de timp pentru soluții care conțin aceeași concentrație de zahăr și diferite concentrații de HCl (de la 1 mol/l până la 4 mol/l și se indică de profesor).

Din datele experimentale se calculează pentru fiecare amestec de reacție valorile de viteză relativă v_t cu ecuația (II.292), iar apoi prin metoda grafică $v_t = f(t)$, la fel ca în lucrarea A.4 (vezi figura II.31), se determină valoarea v_0 . Prin metoda grafică ($\lg v_0 = f(\lg C_{H_3O^+})$), vezi figura II.2, sau metoda de calcul a lui van't Hoff (II.20) se determină ordinul de reacție în raport cu [H₃O⁺].

Datele experimentale și calculate se introduc în tabelele II.41 și II.42.

III. Determinarea constantei specifice acide $k_{H_3O^+}$. Prin modul de lucru descris în p. I. B se determină valorile α_0 , α_t și α_∞ , se calculează constanta globală de viteză pentru patru soluții care conțin o concentrație constantă de zahăr (indicată de profesor) și patru concentrații de acid clorhidric (de la 1 mol/l până la 4 mol/l, numită de profesor). Temperatura de reacție (de la 293 K până la 313 K) la fel este numită de profesor. Constanta k_H , se calculează prin metoda grafică.

Din ecuația (II.285) rezultă că panta graficului $k=f([H_3O^+])$ permite calcularea $k_{H_3O^+}$. Din (II.286) rezultă că din graficul $\lg k=f(pH)$ la intersecția dreptei obținute cu axa ordonatelor, când $pH=0$, $\lg k=\lg k_{H_3O^+}$.

Datele experimentale și calculate se introduc în tabelele II.40 și II.43.

IV. Determinarea efectului salin. La efectuarea acestui experiment în mediul de reacție, imediat după amestecul zaharozei cu acidul clorhidric de anumite concentrații (indicate de profesor), se dizolvă o cantitate anumită de clorură de sodiu (cu partea de masă de la 8 până la 20 %, care este indicată de profesor). Modul de lucru este același ca și în p. I. B. Determinarea valorilor α_0 , α_t și α_∞ în prezența clorurii de sodiu se efectuează în aceleași condiții (temperatura, concentrația zaharozei și acidului clorhidric) de lucru pentru a compara rezultatele și a determina efectul salin.

Datele experimentale și calculate se introduc în tabelele II.40 și II.44.

Determinând datele experimentale corespunzătoare la patru-cinci concentrații diferite de NaCl, se poate stabili dependența constantei de viteză de forța ionică, iar efectuând experiența la trei temperaturi (se determină de fiecare dată α_0 , α_t , α_∞ și constanta de viteză) în absența NaCl se poate afla energia de activare a reacției catalitice, iar din datele obținute în p. I. C., se poate calcula și valoarea efectivă a energiei de activare a reacției necatalizate.

V. Aprecierea erorii de măsurare.

$$\frac{\Delta k}{k} = \frac{\Delta t}{t} + \frac{2\Delta\alpha}{(\alpha_0-\alpha_\infty) 2,303 \lg(\alpha_0-\alpha_\infty)} + \frac{2\Delta\alpha}{(\alpha_t-\alpha_\infty) 2,303 \lg(\alpha_t-\alpha_\infty)} \quad (II.294)$$

$$\frac{\Delta v}{v} = \frac{2\Delta\alpha}{\alpha' - \alpha''} + \frac{2\Delta t}{t'' - t'} \quad (II.295)$$

Forma de prezentare a rezultatelor

Tabelul 11.39. Constanta de viteză a reacției necatalizate

... ml de zaharoză de ... %;
 $T = \dots$ K;
 Unghiul inițial de rotație $\alpha_0 = \dots$
 Unghiul final de rotație $\alpha_\infty = \dots$

t , min	α_t	$\alpha_t - \alpha_\infty$	$\alpha_0 - \alpha_\infty$	$k_{\text{necat}} = \frac{2,303}{t} \lg \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty}$	$k_{m, \text{necat}}$	$\Delta k/k$, %
--------------	------------	----------------------------	----------------------------	--	-----------------------	---------------------

Se trasează graficul $\lg(\alpha_t - \alpha_\infty) = f(t)$.

Tabelul 11.40. Constanta de viteză a reacției catalitice

... ml de zaharoză de ... %;
 ... ml de HCl de ... mol/l;
 $T = \dots$ K;
 Unghiul inițial de rotație $\alpha_0 = \dots$
 Unghiul final de rotație $\alpha_\infty = \dots$

t , min	α_t	$\alpha_t - \alpha_\infty$	$\alpha_0 - \alpha_\infty$	$k_{\text{cat}} = \frac{2,303}{t} \lg \frac{\alpha_t - \alpha_\infty}{\alpha_0 - \alpha_\infty}$	$k_{m, \text{cat}}$	$\Delta k/k$, %
--------------	------------	----------------------------	----------------------------	--	---------------------	---------------------

$E = \dots$

Tabelul 11.41. Viteza de reacție

... ml de zaharoză de ... %;
 ... ml de HCl de ... mol/l;
 $T = \dots$ K;

t , min	α_t	v_t	v_0
--------------	------------	-------	-------

Se trasează graficul $v_t = f(t)$.

Tabelul 11.42. Ordinul de reacție

v_0 , mol/l·s	
[HCl], mol/l	

$n = \dots$

Se trasează graficul $\lg v_0 = f(\lg [\text{HCl}])$.

Tabelul 11.43. Constanta $k_{H_3O^+}$

k	
$\lg k$	
$[H_3O^+]$	
pH	

$$k_{H_3O^+} = \dots$$

Se trasează graficele $k=f([H_3O^+])$; $\lg k=f(pH)$.

Tabelul 11.44. Efectul salin

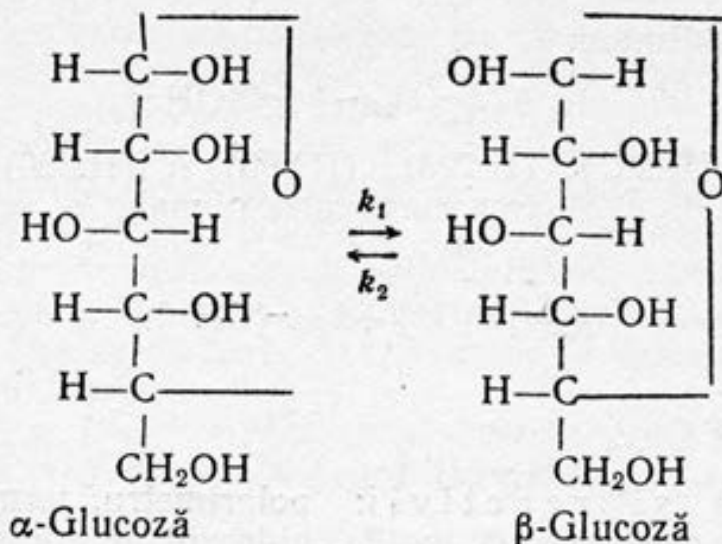
$[NaCl], \%$	
$k_{m(NaCl)}$	
$k_{m(NaCl)}/k_m$	

Lucrarea 2

Mutarotația glucozei

Scopul lucrării: studierea dependenței vitezei de reacție (constantei de viteză experimentală) de concentrația catalizatorului (H_3O^+ și OH^-); determinarea constantelor de viteză $k_{H_3O^+}$, k_{OH^-} , k_0 ; a expresiei pentru constanta globală a catalizei acido-bazice, a efectului salin; a valorilor ΔE , E_a (când procesul este catalizat de H_3O^+ și OH^-) și $E_{necat.}$

În soluția proaspăt preparată de α și β -glucoză are loc acumularea izomerului al doilea și peste un interval de timp se stabilește echilibrul:



În decursul acestui proces are loc schimbul unghiului de rotație al planului de polarizare a luminii (la 293 K pentru α -glucoză $\alpha = +110,1^\circ$, pentru β -glucoză $\alpha = +19,3^\circ$, iar pentru amestec, la echilibru, $\alpha = +52,5^\circ$).

Intrucât reacția examinată este reversibilă, constanta de viteză observată, calculată prin ecuația corespunzătoare reacției ireversibile de ordinul unu, reprezintă suma valorilor constantelor reacției directe k_1 și inverse k_2 :

$$k = k_1 + k_2 \quad (\text{II.296})$$

Reacția examinată este catalizată atât de acizi, cât și de baze și poate fi considerată drept exemplu de cataliză specifică prin acizi și baze.

Viteza de reacție (constantă de viteză experimentală poate fi determinată în baza măsurărilor unghiului de rotație al planului de polarizare a luminii prin folosirea polarimetrului cu penumbră (vezi lucrarea C.1, figurile II.37—II.39). Pentru calcule se folosesc următoarele ecuații:

$$k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty}$$

(vezi (II.291)). Constanta de viteză observată k se calculează prin ecuația (II.291) și poate fi redată sub forma:

în mediul acid:

$$k = k_{\text{H}_3\text{O}^+} [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (\text{II.297})$$

sau după logaritmare:

$$\lg k = \lg k_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lg [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (\text{II.298})$$

în mediul neutru:

$$k = k_0 \quad (\text{II.299})$$

în mediul bazic:

$$k = k_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-] \quad (\text{II.300})$$

sau după logaritmare:

$$\lg k = \lg k_{\text{OH}^-} + \lg [\text{OH}^-] \quad (\text{II.301})$$

Din ecuațiile (II.297), (II.298), (II.299) și (II.300) se determină $k_{\text{H}_3\text{O}^+}$, k_{OH^-} și k_0 . Valoarea constantei globale k_s se redă prin expresia.

$$k_s = k_0 + k_{\text{H}_3\text{O}^+}[\text{H}_3\text{O}^+] + k_{\text{OH}^-}[\text{OH}^-] \quad (\text{II.302})$$

Modul de lucru

Utilajul și reactivii: polarimetru, termosta, glucoză (α și β), acid clorhidric (2 mol/l), hidroxid de sodiu (0,02 mol/l), clorură de sodiu.

I. Determinarea constantelor de viteză k , catalitice acide $k_{\text{H}_3\text{O}^+}$, catalitice bazice k_{OH^-} și necatalizate k_0 . A. 5 g de glucoză (cântărită la balanța tehnică se transferă cantitativ (prin folosirea apei distilate încălzite în prealabil la temperatura experienței) într-un balon cotat de 50 cm³ (apă se adaugă până la cotă). Se fixează timpul când începe ($t=0$) și se termină (t) dizolvarea glucozei. Valoarea semisumei acestor valori ($\Delta t/2$) se consideră începutul reacției. Soluția obținută filtrată (dacă este necesar) se transferă apoi într-un balon conic de 100 cm³, care se introduce în termosta (nivelul de apă din termosta trebuie să acopere complet soluția), apoi imediat cu pipeta se ia din el prima probă de soluție, care se introduce în cuva polarimetrului și se determină unghiul de rotație α_t . După măsurarea unghiului soluția din cuva polarimetrului se toarnă din nou în balonul conic termostatat*. Măsurători similare se efectuează în decursul reacției la fiecare 1—2 min de la începutul ei. Se recomandă ca înainte de a introduce fiecare probă în cuva polarimetrului să fie clătită de două ori cu aceeași soluție, iar balonul conic în care are loc reacția să fie astupat cu un dop. Temperatura de reacție este indicată de profesor.

Pentru determinarea valorii α_∞ , 20 ml de soluție inițială de glucoză se transferă într-un balon conic de 50 cm³, care se termostează la temperatura de 313 K timp de două ore. Apoi soluția se răcește până la temperatura de reacție și se determină α_∞ (în același mod ca și α_t). Valoarea α_0 se determină prin metoda grafică ($\lg \alpha_t - \alpha_\infty = f(t)$), ca și în lucrarea C. 1 (vezi figura II.40, pag. 336). Datele experimentale obținute se folosesc la calculul valorilor k_0 și $k_{0,m}$ (constantei k_0 medii).

B. Prin modul descris mai sus (p. A) se determină valorile medii ale constantei de viteză k_m în prezența catalizatorului H_3O^+ . În acest caz cantitatea de glucoză cântărită se dizolvă în soluții de

* Când reacția se efectuează la temperatura camerei, soluția de studiat este lăsată în cuva polarimetrului până la întreruperea reacției (de regulă, se efectuează circa 8—10 măsurători ale valorii α_t).

acid clorhidric de concentrații diferite. De exemplu: a) $1 \cdot 10^{-2}$ mol/l; b) $0,75 \cdot 10^{-2}$ mol/l; c) $0,5 \cdot 10^{-2}$ mol/l; d) $0,25 \cdot 10^{-2}$ mol/l (concentrațiile pot avea valori de la $1 \cdot 10^{-2}$ până la $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l și se indică de profesor). Fiecare experiență (din cele 4 necesare) se efectuează separat. Măsurarea unghiului de rotație în acest caz se efectuează la fiecare 3—5 min. Valoarea α_∞ poate fi determinată în modul descris în p. A (în prezența catalizatorului reacția se termină mai repede) sau se folosește cea determinată în experiența precedentă (p. A). Analog ca în p. A se determină valorile α_0 , k_t și k_m (constanta experimentală medie).

Valoarea $k_{H_3O^+}$ se determină prin metoda grafică, folosind dependența $k_m = f(H_3O^+)$ sau $\lg k_m = f(\lg [H_3O^+])$, tot așa ca și în lucrarea C.1 (vezi pag. 338).

C. Prin modul descris în p. B se determină valorile constantei experimentale k_m în prezența catalizatorului OH^- . În acest caz concentrația soluției de hidroxid de sodiu poate fi, de exemplu: a) 0,01 mol/l; b) 0,005 mol/l; c) 0,0025 mol/l; d) 0,001 mol/l (de la 0,01 mol/l până la 0,001 mol/l și se indică de profesor). În baza valorilor k_m calculate pentru patru concentrații de hidroxid, folosind expresiile (II.300) și (II.301), prin metoda grafică, se determină k_{OH^-} , tot așa cum în p. B se află $k_{H_3O^+}$.

D. În baza datelor obținute la aceeași temperatură pentru valorile $k_{H_3O^+}$, k_0 și k_{OH^-} se prezintă expresia pentru constanta de viteză generală de cataliză acido-bazică (vezi (II.302)).

Datele experimentale și calculate se introduc în tabelele II.45—II.47.

II. Determinarea constantelor de viteză ale reacțiilor directe k_1 și opuse k_2 ale procesului reversibil de mutarotație a glucozei.

Pornind de la α -glucoză, se poate scrie:

la timpul $t=0$	$C_\alpha = 1$	$C_\beta = 0$
t	$C_\alpha = 1-x$	$C_\beta = x$
t_∞	$C_\alpha = 1-x_\infty$	$C_\beta = x_\infty$

La echilibru, când temperatura de reacție este de 293 K, se poate scrie ecuația:

$$110,1 (1-x_\infty) + 19,3 x_\infty = 52,5 \quad (II.303)$$

Deci:

$$x_\infty = 0,63$$

în baza ecuației (II.47) rezultă:

$$k_1 + k_2 = \frac{2,303}{t} \lg \frac{0,63}{0,63-x} \quad (II.304)$$

iar constanta de echilibru:

$$K_e = \frac{k_1}{k_2} = \frac{x_\infty}{1 - x_\infty} = 1,7 \quad (\text{II.305})$$

Deci, pentru calculul constantelor individuale k_1 și k_2 , e necesar a determina schimbul valorilor x în timp

Deoarece $x = \frac{\alpha_t + 19,3}{\alpha_0}$, în mod experimental, ca și în p. B, se

determină α_t , α_∞ și α_0 . În baza acestor date se deduc valorile x pentru anumite intervale de timp și se calculează suma $k_1 + k_2$. Apoi se determină suma $k_1 + k_2$ medie. Cunoscând suma constantelor $k_1 + k_2$ și raportul acestor constante $k_1/k_2 = K_e$, se calculează k_1 și k_2 . Datele experimentale și calculate se introduc în tabelul II.48.

III. Determinarea valorilor ΔE , $E_{a, \text{cat}}$ și $E_{a, \text{necat}}$. Prin modul descris în p. II se determină constantele de viteză ale reacțiilor directe și opuse ale procesului catalizat (vezi p. I B sau C, p. II) și necatalizat (vezi p. I A, p. II) la aceeași temperatură.

Raporturile constantelor medii obținute (prin admiterea că valorile factorilor preexponențiali ale reacțiilor catalizate și necatalizate nu diferă esențial) se pot scrie:

pentru reacția directă

$$k_{1, \text{cat}}/k_{1, \text{necat}} = e^{\Delta E'/RT} \quad (\text{II.306})$$

pentru reacția inversă

$$k_{2, \text{cat}}/k_{2, \text{necat}} = e^{\Delta E''/RT} \quad (\text{II.307})$$

unde R este constanta universală a gazelor ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), iar $\Delta E'$ și $\Delta E''$ reprezintă corespunzător scăderea energiei de activare a reacțiilor directe și inverse.

Efectuând experiența la câteva (minimum două) temperaturi (menținând concentrațiile inițiale ale glucozei și catalizatorului aceleași), prin modul descris în p. I (B sau C) se determină constantele de viteză medii directe și opuse (prin modul descris în p. II) la diferite temperaturi. În baza datelor obținute se determină prin metoda grafică (vezi figura II.11) energia de activare a reacțiilor directe E'_a și inverse E''_a . Energia acestor reacții necatalizate se calculează din expresiile:

$$E'_{a, \text{necat}} = \Delta E' + E'_a \quad (\text{II.308})$$

$$E''_{a, \text{necat}} = \Delta E'' + E''_a \quad (\text{II.309})$$

Datele experimentale și calculate se introduc în tabelele II.48 și II.49.

IV. Determinarea efectului salin și dependența constantei de viteză experimentală (în mediul neutru) de forța ionică. Acest experiment se realizează prin modul descris în p. I. A, numai că în acest caz glucoza se dizolvă în soluție apoasă de clorură de sodiu cu concentrațiile: a) 10 %; b) 15 %; c) 20 %. Cantitatea de glucoză folosită în reacție și temperatura de reacție sunt indicate de pro-

fesor. Comparând aceste rezultate (valorile constantelor de viteză medii observate), cu cele obținute în absența clorurii de sodiu, se determină efectul salin și dependența constantei de viteză observată de forța ionică.

Datele experimentale și calculate se introduc în tabelele II.45 și II.50.

V. Aprecierea erorii de măsurare.

$$\frac{\Delta k_{m, \text{cat}}}{k_m} = (\text{se determină prin expresia (II.294)})$$

$$\frac{\Delta k_{m, \text{necat}}}{k} = \left(\text{se determină tot așa ca } \frac{\Delta k_{m, \text{cat}}}{k_m} \right)$$

Forma de prezentare a rezultatelor

Tabelul II.45. Constanta de viteză a procesului necatalizat

... g de glucoză;
Volumul amestecului de reacție ... ml;
 $T = \dots$ K;
Unghiul de rotație calculat $\alpha_0 = \dots$
Unghiul de rotație determinat $\alpha_\infty = \dots$

t , min	α_t	$\alpha_t - \alpha_\infty$	$\alpha_0 - \alpha_\infty$	$k_{\text{necat}} = \frac{2,303}{t} \lg \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty}$	$k_{0,m}$	$\frac{\Delta k_{0,m}}{k_{0,m}}$
--------------	------------	----------------------------	----------------------------	--	-----------	----------------------------------

Se trasează graficul $\lg \alpha_t - \alpha_\infty = f(t)$.

Tabelul II.46. Constanta de viteză $k_{H_3O^+}$

... g de glucoză;
Concentrația soluției de acid clorhidric este de ... mol/l;
Volumul amestecului de reacție este de ... ml;
 $T = \dots$ K;
Unghiul de rotație calculat $\alpha_0 = \dots$
Unghiul de rotație determinat $\alpha_\infty = \dots$

t , min	α_t	$\alpha_t - \alpha_\infty$	$\alpha_0 - \alpha_\infty$	$k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty}$	k_m	$\frac{\Delta k_m}{k}$	$k_{H_3O^+}$
--------------	------------	----------------------------	----------------------------	---	-------	------------------------	--------------

Se trasează graficul $k_m = f[H_3O^+]$ sau $\lg k_m = f(\lg [H_3O^+])$.

Tabelul II.47. Constanta de viteză k_{OH^-}

(Este asemănător cu tabelul II.46, cu diferența că în locul acidului clorhidric figurează hidroxidul de sodiu și se determină constanta k_{OH^-}).

Tabelul 11.48. Constantele de viteză ale reacțiilor directe k_1 și opuse k_2 ,

... g de glucoză;

Concentrația soluției de acid clorhidric sau hidroxid de sodiu este de ... mol/l;

Volumul amestecului de reacție este de ... ml;

$T = \dots$ K;

Unghiul de rotație pentru α -glucoză este de ...

Unghiul de rotație pentru β -glucoză este de ...

Unghiul de rotație pentru amestec la echilibru este de ...

t min	α_t	α_0	x	x_∞	$K_e = \frac{k_1}{k_2}$	$k_1 + k_2 =$ $= \frac{2,303}{t} \lg \frac{x_\infty}{x_\infty - x}$	Suma $k_1 + k_2$ medie	k_1	k_2	$\frac{\Delta k_1}{k_1}$ %	$\frac{\Delta k_2}{k_2}$ %
------------	------------	------------	-----	------------	-------------------------	--	------------------------------	-------	-------	-------------------------------	-------------------------------

Tabelul 11.49. Valorile ΔE , $E_{a, \text{cat}}$ și $E_{a, \text{necat}}$

$T = \dots$ K;

$k_{1, \text{cat}}$	$k_{1, \text{necat}}$	$\Delta E'$	$k_{2, \text{cat}}$	$k_{2, \text{necat}}$	$\Delta E''$	T_1	k_1	k_2	T_2	k_1	k_2	E'_a	E''_a	$E'_{a, \text{necat}}$	$E''_{a, \text{necat}}$
---------------------	-----------------------	-------------	---------------------	-----------------------	--------------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	--------	---------	------------------------	-------------------------

Se trasează graficele $\lg k_1 = f(1/T)$; $\lg k_2 = f(1/T)$.

Tabelul 11.50. Efectul salin și dependența constantei de viteză de forța ionică

[NaCl]	0	10%	15%	20%
Forța ionică I				
$k_{0, m}$				
$\lg k_{0, m}$				
Creșterea vitezei de reacție, %				

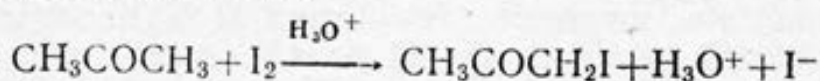
Se trasează graficul $\lg k = f(I)$.

Lucrarea 3

Iodurarea acetonei

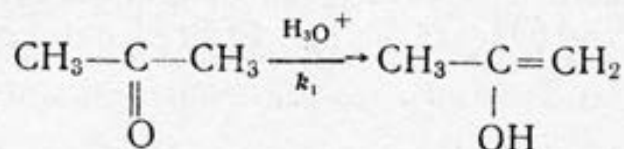
Scopul lucrării: studierea autocatalizei; catalizei acido-bazice; dependenței vitezei inițiale de reacție de $[H_3O^+]$; determinarea constantei de viteză; a energiei de activare și efectului salin.

Reacția de iodurare a acetonei este catalizată atât de acid, cât și de bază și poate fi apreciată ca o reacție omogenă de cataliză acido-bazică specifică. Schema generală a reacției în mediul acid poate fi prezentată sub forma:

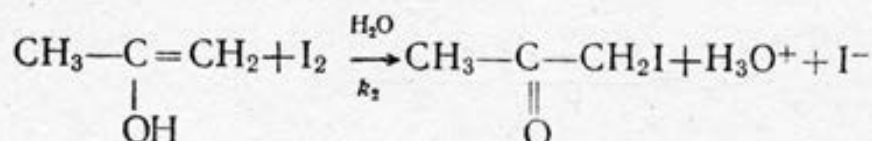


Reacția decurge în două trepte:

a) transformarea acetonei în enol (acest proces este catalizat de ionii de H_3O^+):



b) interacțiunea enolului cu iodul:



În acest proces $k_2 \gg k_1$ și determinantă de viteză este prima etapă, la care reacționează acetona cu ionii H_3O^+ . Procesul global decurge cu respectarea unei legi cinetice de ordinul doi. Prin urmare:

$$v = k(C_{ac}^0 - C_x)(C_{H_3O^+}^0 + C_x) \quad (II.310)$$

sau

$$v = - \frac{C_x'' - C_x'}{t'' - t'} \quad (II.311)$$

și

$$k = \frac{2,303}{t} \frac{1}{C_{ac}^0 + C_{H_3O^+}^0} \lg \frac{C_{ac}^0 (C_{H_3O^+}^0 + C_x)}{C_{H_3O^+}^0 (C_{ac}^0 - C_x)} \quad (II.312)$$

unde: C_{ac}^0 și $C_{H_3O^+}^0$ — concentrațiile inițiale corespunzătoare pentru acetona și H_3O^+ ; C_x — concentrația acetonei transformate la timpul t . Schemele prezentate indică că unul din produșii de reacție sunt ionii H_3O^+ , care catalizează acest proces. Deci concentrația

catalizatorului în timpul reacției (iar la rândul său și viteza de reacție) crește. Aceste procese se numesc autocatalitice (de aceea în ecuațiile (II.310) și (II.312) este inclusă suma $C_{H_3O^+}^0 + C_x$ și nu diferența acestor valori, ca în cazul general la reacțiile de ordinul doi).

Efectuarea lucrării se reduce la detectarea experimentală a consumului substanței I_2 în timpul reacției prin titrare cu soluție de $Na_2S_2O_3$ de o anumită concentrație în prezența amidonului.

Modul de lucru

Utilajul și reactivii: termostaț, pH-metru, vas de reacție cu agitator magnetic (vezi figura II.27), soluție de I_2 (0,03 mol/l), dizolvată în soluție de KI de 4%, soluție de acetonă (0,03 mol/l), soluție de $Na_2S_2O_3$ (0,02 mol/l), HCl (1,2 mol/l), NaCl (soluții de NaCl de 8%; 12%, 16% și 20%), soluție de amidon de 1% proaspăt preparată.

La efectuarea lucrării calculul (sau determinarea) valorilor C_{ac}^0 , C_x , C'_x , și $C_{H_3O^+}^0$ se bazează pe substituirea datelor experimentale în ecuațiile:

$$C_x = \frac{(a_0 - a_t)}{V} \frac{n_{Na_2S_2O_3}}{2} \quad (II.313)$$

$$C'_x = \frac{(a_0 - a'_t)}{V} \frac{n_{Na_2S_2O_3}}{2} \quad (II.314)$$

$$C_{H_3O^+}^0 = \frac{V_{HCl} n_{HCl}}{V_r} \quad (II.315)$$

iar

$$C_{ac}^0 = \frac{a_0}{V} \frac{n_{Na_2S_2O_3}}{2} \quad (II.316)$$

(mai precis această valoare se determină din graficul $a=f(t)$ prin extrapolarea dreptei obținute la axa ordonatei, când $t=0$, astfel se obține valoarea precisă a_0 și se calculează C_{ac}^0), unde a_0 , a_t , a'_t , a'_t sunt volumele de $Na_2S_2O_3$, ml, cu concentrația de 0,02 mol/l consumate la titrarea probelor corespunzătoare cu volumul V la începutul reacției și la timpul t (t' , t''), $n_{Na_2S_2O_3}$ este normalitatea soluției, V_r — volumul amestecului de reacție, V_{HCl} — volumul de HCl cu concentrația de n_{HCl} folosit în reacție.

I. Autocataliza. În vasul de reacție termostatat (temperatura este indicată de profesor și cuprinde valorile de la 303 K până la 323 K) se introduc succesiv 10 ml de soluție de iod (0,03 mol/l) și 10 ml de apă distilată, după care se pune în funcțiune agitatorul. În

continuare se pregătesc 5 baloane conice de 50 cm³ și în fiecare se introduc câte 5 ml soluție de NaHCO₃ (0,1 mol/l) și câteva picături soluție de amidon, iar în biureta gradată de 25 cm³ se toarnă până la cotă soluție de Na₂S₂O₃ (0,02 mol/l).

După termostatarea soluției în vasul de reacție (peste 10–15 min) se introduc 10 ml soluție de acetone (0,03 mol/l) termostată în prealabil la temperatura de lucru. În acest moment se pornește cronometrul (timpul introducerii acetonei în vasul de reacție se consideră începutul reacției). Din amestecul de reacție se iau cu pipeta succesiv probe (câte 5 ml) la $t=0$, iar în continuare la fiecare 30 min, care se introduc în baloanele conice cu soluție de NaHCO₃ (care conține puțin amidon) și se titrează cu soluție de Na₂S₂O₃ (0,02 mol/l).

Datele experimentale se introduc în tabelul II.51. Prin ecuația (II.314) se calculează micșorarea valorilor C_x în timpul reacției, care se prezintă grafic ($C_x = f(t)$). Se calculează de asemenea viteza de reacție, (II.311), la anumite intervale de timp, iar valorile obținute se compară. Se prezintă graficul $v = f(t)$ și prin extrapolarea pentru $t=0$ se determină valoarea v_0 . Datele calculate, de asemenea, se introduc în tabelul II.51 și în baza lor se aduc argumente că reacția de iodurare a acetonei este autocatalitică.

Pe baza datelor experimentale din graficul $a = f(t)$ se determină a_0 și C_{ac}^0 .

Prin determinarea pH-ului amestecului de reacție (imediat după adăugarea acetonei) se calculează $C_{H_3O^+}^0$. Datele obținute se folosesc pentru calculul constantei de viteză a reacției necatalizate

$$k_{necat} = \frac{v_0}{C_{ac}^0 C_{H_3O^+}^0}$$

II. Studiarea influenței ionilor H_3O^+ asupra vitezei de reacție. Prin modul descris în p. I se determină viteza de reacție (la efectuarea lucrării se folosesc datele obținute în p. I). Apoi se repetă reacția adăugând în vasul de reacție, în locul apei distilate (după introducerea iodului), 10 ml de acid clorhidric (0,03 mol/l). În rest modul de lucru este asemănător cu cel descris în p. I. Probele se iau din mediul de reacție la fiecare 10 min (1 probă), 20 min (2 probe) și 30 min (3 probe).

Datele experimentale se introduc în tabelul II.52. Prin metoda grafică $a = f(t)$ se determină a_0 (C_{ac}^0). Se calculează valorile vitezei de reacție care se compară cu cele obținute în absența adăosului de H_3O^+ . Pe baza valorilor C_{ac}^0 , $C_{H_3O^+}^0$ (II.315) și C_x (tabelul II.52) se calculează constanta de viteză k_{cat} .

Datele experimentale și calculate se introduc în tabelul II.52.

III. Studiarea dependenței vitezei inițiale de reacție v_0 de concentrația catalizatorului H_3O^+ . Prin modul descris în p. II se determină viteza de reacție când în mediul de reacție de fiecare dată se introduc diferite concentrații de HCl (0,03 mol/l, 0,06 mol/l,

0,09 mol/l, și 0,12 mol/l), menținând concentrațiile inițiale ale iodului și acetonei neschimbate. Din datele experimentale obținute la efectuarea fiecărei experiențe se calculează v_t , iar prin metoda grafică — $v_t = f(t)$ — se determină valoarea vitezei inițiale v_0 (vezi figura. II.31).

Din dependența $\lg v_0 = f([H_3O^+])$, prezentată în formă grafică, se determină ordinul de reacție în raport cu $[H_3O^+]$ (vezi figura II.2).

Datele experimentale și calculate se introduc în tabelul II.53.

IV. Determinarea E_{cat} , a valorilor $\Delta E = E_{necat} - E_{cat}$ și E_{necat} . Prin modul descris în p. II se determină C_{ac}^0 , C_x , $C_{H_3O^+}^0$ și se calculează constantele de viteză medii (pentru o concentrație a catalizatorului, H_3O^+ indicată de profesor), la trei temperaturi (de la 293 K până la 308 K numite de profesor) prin folosirea ecuației (II.312). Energia de activare se determină prin metoda grafică (vezi figura II.11) sau prin ecuația (II.81).

Valoarea $\Delta E = E_{necat} - E_{cat}$ se calculează folosind expresia (se admite că coeficienții preexponențiali ai reacției necatalizate și catalizate nu diferă esențial, deci $A_{cat} \simeq A_{necat}$):

$$\frac{k_{cat}}{k_{necat}} = e^{\Delta E/RT} \quad (II.317)$$

(k_{cat} , k_{necat} se determină la aceeași temperatură prin modul descris în p. I și III sau se folosesc datele obținute la efectuarea acestei lucrări, vezi tabelele II.51 și II.52).

Din valoarea obținută ΔE , deoarece E_{cat} este cunoscută, se determină energia de activare a reacției necatalizate — E_{necat} (această valoare este aproximativă).

Datele experimentale și calculate se introduc în tabelul II.54.

V. Determinarea efectului salin. Prin modul descris în p. II se determină viteza de reacție v_0 pentru anumite concentrații de iod, acetonă și acid clorhidric (la fel ca și temperatura, indicată de profesor), dizolvând în amestecul de reacție (până la introducerea acetonei) a unei anumite cantități de NaCl (realizând în mediul de reacție o concentrație de 8 % până la 20 %, indicată de profesor).

Datele experimentale și cele calculate se introduc în tabelul II.55, în care se compară valorile vitezei de reacție în absența (tabelul II.52) și prezența clorurii de sodiu.

Aflând valorile constantelor de viteză, când în mediul de reacție se adaugă 4—5 concentrații diferite de NaCl, se poate determina dependența constantei de viteză de forța ionică.

VI. Aprecierea erorii de măsurare.

$$\frac{\Delta v}{v} = \frac{2\Delta C_x}{C_x' - C_x''} + \frac{2\Delta t}{t'' - t'} \quad (II.318)$$

$$\frac{\Delta k}{k} = \frac{\Delta t}{t} + \frac{C_{ac}}{C_{ac}^0 + C_{H_3O^+}^0} + \frac{C_{H_3O^+}}{C_{ac}^0 + C_{H_3O^+}^0} + \frac{\Delta C_{ac}}{C_{ac}^0 \lg C_{ac}^0} +$$

$$+ \frac{\Delta C_{H_3O^+}}{C_{H_3O^+} + \lg C_{H_3O^+}} + \frac{2\Delta C}{(C_{H_3O^+}^0 + C_x) \lg(C_{H_3O^+} + C_x)} + \frac{2\Delta C}{(C_{ac}^0 - C_x) \lg(C_{ac}^0 - C_x)} \quad (II.319)$$

Forma de prezentare a rezultatelor

Tabelul II.51. Autocataliza

$T = \dots K$;
 \dots ml soluție de I_2 (\dots mol/l);
 \dots ml soluție de H_2O ;
 \dots ml soluție de acetonă (\dots mol/l);
 Concentrația $Na_2S_2O_3$ este de \dots mol/l;
 Volumul de reacție este de \dots ml;
 Volumul probei este de \dots ml.

$t, \text{ min}$	$Na_2S_2O_3(0,02 \text{ mol/l}), \text{ ml}$	C_{ac}^0	$C_{H_3O^+}^0$	C_x	$v_t = \frac{C'_x - C''_x}{t'' - t'}$	$v_{0, \text{ necat}}$	k_{necat}
	$a_0 \quad a_t$						

Se trasează graficele $a=f(t)$; $v=f(t)$.

Tabelul II.52. Influența ionilor H_3O^+

$T = \dots K$;
 \dots ml soluție de HCl (\dots mol/l);
 \dots ml soluție de acetonă (\dots mol/l);
 $Na_2S_2O_3$ (\dots mol/l);
 Volumul amestecului de reacție este de \dots ml;
 Volumul probei este de \dots ml.

$t, \text{ min}$	$Na_2S_2O_3(0,02 \text{ mol/l}), \text{ ml}$	C_{ac}^0	$C_{H_3O^+}^0$	C_x	$v_t = -\frac{C''_x - C'_x}{t'' - t'}$	$v_{0, \text{ cat}}$	k_{cat}	$\frac{v_{0, \text{ cat}}}{v_{0, \text{ necat}}}$
	$n_0 \quad a_t$						$k \quad k_m$	

Graficele $a=f(t)$; $v=f(t)$.

Tabelul II.53. Dependența vitezei de reacție de H_3O^+

$[H_3O^+], \text{ mol/l}$		$n = \dots$
$\lg [H_3O^+]$		
$v_0, \text{ mol/l} \cdot s$		
$\lg v_0$		

Se trasează graficele: $v=f(t)$; $\lg v_0=f(\lg [H_3O^+])$.

Tabelul 11.54. Energiile de activare E_{cat} , ΔE și E_{necat}

T_1	T_2	T_3	$E_{\text{cat}} = \dots$
k_1	k_2	k_3	
T	$k_{m, \text{cat}}$		$\Delta E = \dots$
T	$k_{m, \text{necat}}$		

Tabelul 11.55. Efectul salin

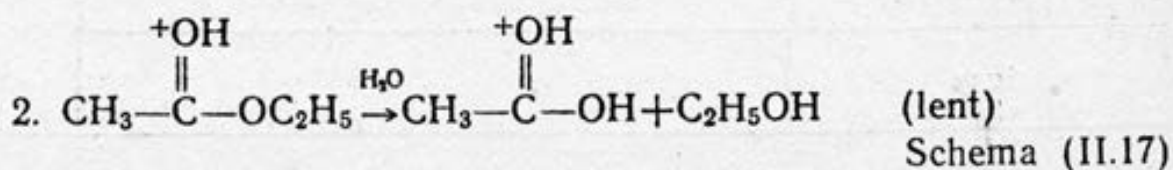
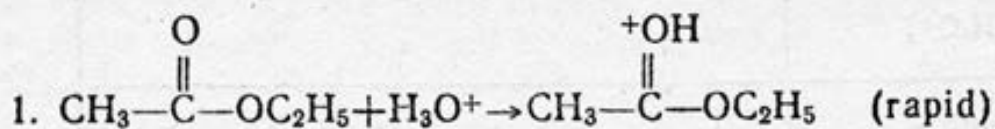
$v_{0, \text{cat}}$	$v_{0, \text{cat}}$		$v_{0, \text{cat}} (8\% \text{ NaCl})$	$v_{0, \text{cat}} (12\% \text{ NaCl})$
	8% NaCl	12% NaCl	$v_{0, \text{cat}}$	$v_{0, \text{cat}}$

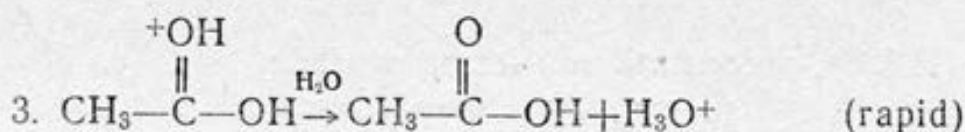
Lucrarea 4

Hidroliza acetatului de etil în mediu acid

Scopul lucrării: determinarea vitezei și dependenței vitezei de reacție de concentrația catalizatorului H_3O^+ ; determinarea ordinului de reacție; a constantelor de viteză ale proceselor catalizat k_{cat} și necatalizat k_{necat} ; a valorilor ΔE , E_{cat} și E_{necat} ; a constantei specifice acide k_{H, O^+} ; a influenței forței ionice și dependenței k_{cat} de forța ionică.

Procesul de hidroliză a acetatului de etil în mediu acid decurge în câteva trepte (schema generală e prezentată în pag. 262):





Viteza de reacție este determinată de treapta a doua a procesului. Deoarece în soluții diluate de apă $[\text{H}_2\text{O}]$ în timpul reacției nu se schimbă esențial (este aproximativ constantă), se poate scrie:

$$v = k_{\text{H}_3\text{O}^+} [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (\text{II.320})$$

unde $k_{\text{H}_3\text{O}^+}$ este constanta de viteză de cataliză prin H_3O^+ . Când procesul de hidroliză are loc la un pH constant:

$$v = k [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] \quad (\text{II.321})$$

unde:

$$k = k_{\text{H}_3\text{O}^+} [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (\text{II.322})$$

În acest caz cinetica procesului poate fi apreciată ca la reacții de ordinul unu (pseudomonomoleculare) și, deci:

$$k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{C_{\text{ac}}^0}{C_{\text{ac}}^0 - C_x} \quad (\text{II.323})$$

unde C_{ac}^0 și $(C_{\text{ac}}^0 - C_x)$ reprezintă concentrațiile inițiale a acetatului de etil și, corespunzător, la timpul t .

Valoarea constantei $k_{\text{H}_3\text{O}^+}$ poate fi calculată prin determinarea dependenței $k = f([\text{H}_3\text{O}^+])$:

$$\lg k = \lg k_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lg [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (\text{II.324})$$

În timpul reacției se formează acidul acetic, concentrația fiind echivalentă cantității esterului transformat. Concentrația acidului (iar la rândul lor C_{ac}^0 și C_x) poate fi determinată prin metoda de titrare a soluției reactante cu hidroxid de concentrație cunoscută.

Notând volumele de soluție de hidroxid consumate la titrarea probelor luate din mediul de reacție la timpurile $t=0$, t și la sfârșitul reacției prin V_0 , V_t și V_∞ , se poate scrie:

$$C_{\text{ac}}^0 = \text{const} (V_\infty - V_0) \quad (\text{II.325})$$

$$(C_{\text{ac}}^0 - C_x) = \text{const} (V_\infty - V_t) \quad (\text{II.326})$$

Introducând (II.325) și (II.326) în (II.323), se obține:

$$k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{V_\infty - V_0}{V_\infty - V_t} \quad (\text{II.327})$$

sau:

$$\lg (V_\infty - V_t) = -\frac{kt}{2,303} + \lg (V_\infty - V_0) \quad (\text{II.328})$$

Ecuația (II.328), prezentată sub forma grafică:

$$\lg (V_{\infty} - V_t) = f(t),$$

permite calculul valorii k fără determinarea în prealabil a valorii V_0 ($\lg \alpha = -k/2,303$ sau $k = -2,303 \lg \alpha$). Extrapolarea dreptei până la intersecție cu ordonata avantajează calcularea lui V_0 , deoarece când $t=0$

$$\lg (V_{\infty} - V_t) = \lg (V_{\infty} - V_0) \quad (\text{II.329})$$

Valoarea V_0 poate fi calculată și prin determinarea volumului pe bază V_0' consumat la titrarea probei de acid pur folosit în reacție:

$$V_0 = V_0' V_{H_3O^+} / (V_{H_3O^+} + V_{ac}) \quad (\text{II.330})$$

unde $V_{H_3O^+}$ și V_{ac} prezintă volumele probelor de acid și ester folosite în reacție.

Pentru calculul valorii $[H^+]$, poate fi folosită expresia:

$$[H^+] = C_{H_3O^+} V_{H_3O^+} / (V_{H_3O^+} + V_{ac}) \quad (\text{II.331})$$

unde $C_{H_3O^+}$ este concentrația inițială a acidului determinată prin titrare cu hidroxidul de concentrație cunoscută.

Modul de lucru

Utilajul și reactivii: termostaț, vas de reacție și agitator magnetic (figura II.27), HCl (1 mol/l), NaOH sau KOH de concentrație precisă (1 mol/l), acetat de etil, soluție de fenolftaleină.

I. Studiul influenței catalizatorului H_3O^+ în procesul de hidroliză a acetatului de etil și determinarea valorii ΔE . A. Determinarea constantei de viteză în prezența catalizatorului k_{cat} . 1. Se determină volumul de NaOH (V_0') de concentrație cunoscută consumat la titrarea a trei probe de 10 ml de acid clorhidric pur folosit pentru reacție (în prezența fenolftaleinei) și se calculează concentrația acidului $C_{H_3O^+}$ cu expresia

$$V_0' \cdot 1 \text{ mol/l} = 10 \cdot C_{H_3O^+} \quad (\text{II.332})$$

2. În vasul de reacție (cu volumul de 100 cm³) se introduc 80 ml soluție de HCl (1 mol/l). Vasul se astupă cu un dop și soluția se termostatează (temperatura cuprinsă între 298 K până la 318 K este indicată de profesor) 15—20 min (agitatorul magnetic se pune în funcțiune imediat după introducerea soluției de HCl).

3. După termostatare, în vasul de reacție se introduc 2—3 ml (după indicația profesorului) de acetat de etil (măsurat precis cu microbiureta). Acest moment se consideră începutul reacției.

4. Se pregătesc 6 baloane conice cu volumul de 50 cm³ în care se introduc câte 10 ml de apă distilată răcită până la 280—283 K

(pentru ca la introducerea probei în aceste baloane să se frâneze efectiv procesul de hidroliză).

5. În decursul reacției se iau probe la fiecare 10 min (2 probe), 20 min (2 probe), 30 min (2 probe), care se introduc în baloanele cu apă răcită și imediat prin titrare se determină V_t .

6. Pentru determinarea valorii V_∞ , 20 ml de amestec de reacție se transferă într-un balon conic, se astupă cu un dop și se introduce pe 60 min într-un vas cu apă fierbinte (363 K). Înainte de a determina prin titrare valoarea V_∞ , soluția se răcește până la temperatura la care se efectuează experiența.

În baza datelor experimentale se calculează V_0 (II.330) și k_{cat} (II.327). Valorile k_{cat} și V_0 pot fi determinate și prin metoda grafică (prin folosirea expresiilor (II.328) și (II.329) prezentate sub forma grafică). Datele experimentale și calculate se introduc în tabelul II.56.

B. Determinarea constantei de viteză în absența catalizatorului k_{necat} . Prin modul descris în p. A (luând în locul acidului clorhidric apă distilată dublu) se determină k_{necat}^* (se folosește aceeași concentrație de acetat de etil, reacția se efectuează la aceeași temperatură, probele se iau la fiecare oră. Pentru calcule se folosește valoarea V_∞ determinată în p. A.). La efectuarea acestei lucrări concentrația hidroxidului folosit trebuie să fie de $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l.

C. Determinarea valorii ΔE (reducerea energiei de activare în prezența catalizatorului). Prin modul descris în p. A. și p. B se determină valorile k_{cat} și k_{necat} (la aceeași temperatură). Deoarece $k_{\text{necat}} = A_1 \cdot e^{-E_{\text{necat}}/RT}$, iar:

$$k_{\text{cat}} = A_2 e^{-E_{\text{cat}}/RT}$$

prin admitere că valorile A_1 și A_2 nu diferă esențial ($A_1 \approx A_2$) se poate scrie:

$$k_{\text{cat}}/k_{\text{necat}} = e^{\Delta E/RT} \quad (\text{II.333})$$

unde R este constanta universală a gazelor ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

Din expresia (II.333) se calculează ΔE , care reprezintă scăderea energiei de activare în prezența catalizatorului cu o oarecare aproximație (deoarece hidroliza acetatului de etil și în absența acidului este catalizată și de ionii H_3O^+ , care se formează prin disocierea apei).

D. Determinarea valorilor E_{cat} și E_{necat} . Prin modul descris în p. A se determină valorile k_{cat} la diferite temperaturi (de la 293 K până la 323 K). În baza acestor date prin metoda grafică (figura II.11), sau cu expresia (II.81), se calculează E_{cat} . E_{necat} se determină utilizând expresia:

* Valoarea k_{necat} determinată, desigur, nu poate fi considerată cu strictețe drept constantă de viteză elementară a procesului necatalizat, deoarece procesul de hidroliză decurge în mai multe trepte, iar pe de altă parte, în soluții apoase sunt, deși în cantități mici, ioni de H_3O^+ (catalizator).

tate cu cele obținute în absența NaCl (în aceleași condiții), se determină efectul salin.

Pentru determinarea dependenței valorii constantei efective de viteză de forța ionică se obțin succesiv datele experimentale și se calculează valorile constantelor medii de hidroliză ale acetatului de etil în prezența a trei—cinci concentrații diferite de clorură de sodiu (de la 0,5 mol/l până la 2 mol/l și sunt indicate de profesor).

Datele experimentale și calculate se introduc în tabelele II.56, II.63.

V. Aprecierea erorii de măsurare.

$$\frac{\Delta v}{v} = \frac{2\Delta V}{V_t'' - V_t'} + \frac{2\Delta t}{t'' - t'} \quad (\text{II.336})$$

$$\frac{\Delta k}{k} = \frac{\Delta t}{t} + \frac{2\Delta V}{(V_\infty - V_0)2,303 \lg(V_\infty - V_0)} + \frac{2\Delta V}{(V_\infty - V_t)2,303 \lg(V_\infty - V_t)} \quad (\text{II.337})$$

Forma de prezentare a rezultatelor

Tabelul II.56. Constanta de viteză a reacției catalizate k_{cat}

... ml soluție de HCl cu concentrația de ... mol/l;
... ml acetat de etil;
 $T = \dots \text{K}$.

t , min	V_t , ml	V_∞ , ml	V_0 , ml	$V_\infty - V_t$, ml	$V_\infty - V_0$, ml	$k(k_{\text{cat}})$		k_m, cat	$\Delta k_m/k, \%$
						calc.	graf.		

Tabelul II.57. Constanta de viteză a reacției necatalizate k_{necat}

t , min	V_t , ml	V_∞ , ml	V_0 , ml	$V_\infty - V_t$, ml	$V_\infty - V_0$, ml	$k(k_{\text{necat}})$		k_m, necat	$\Delta k_m/k, \%$
						calc.	graf.		

Tabelul II.58. Scăderea energiei de activare

$T = \dots \text{K}$.
... ml acetat de etil.

k_{cat} (medie)		$\Delta E = \dots$
k_{necat} (medie)		

Tabelul 11.59. Energia de activare

... ml soluție de HCl cu concentrația de ... mol/l;
 ... ml acetat de etil;
 $T = \dots$ K.

T, K		$E_{a, \text{graf}} = \dots$ $E_{a, m} = \dots$
k_m		
$E_{a, \text{calc}}$		

Se trasează graficele: $\lg(V_{\infty} - V_t) = f(t)$; $\lg k = f(1/T)$.

Tabelul 11.60. Viteza de reacție v_0

... ml soluție de HCl cu concentrația de ... mol/l;
 ... ml acetat de etil;
 $T = \dots$ K;
 Volumul amestecului de reacție $V_r = \dots$ ml.

t, min	
V_t, ml	
$v_t, \text{mol/l} \cdot \text{s}$	
$v_0 = \dots \text{mol/l} \cdot \text{s}$	

Se trasează graficul $v_t = f(t)$.

Tabelul 11.61. Ordinul de reacție în raport cu CH_3O^+

$\text{CH}_3\text{O}^+, \text{mol/l}$		$n_{\text{graf}} = \dots$
$\lg \text{CH}_3\text{O}^+$		
$v_0, \text{mol/l} \cdot \text{s}$		
$\lg v_0$		$n_{\text{calc}} = \dots$

Se trasează graficul $\lg v_0 = f(\lg \text{CH}_3\text{O}^+)$.

Tabelul 11.62. Constanta specifică acidă

$C_{H_3O^+}$, mol/l		$\lg k_{H_3O^+} = \dots$ $k_{H_3O^+} = \dots$
k_{cat}		
$\lg k_{cat}$		

Se trasează graficul $\lg k = f(\lg C_{H_3O^+})$.

Tabelul 11.63. Efectul salin

... ml soluție de HCl cu concentrația de ... mol/l;

... ml acetat de etil;

$T = \dots$ K.

NaCl, mol/l	0	0,5	1,0	1,5	2,0
I					
k_m					
$\lg k_m$					

Se trasează graficul $\lg k = f(I)$.

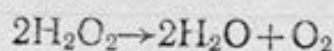
D. Cataliza omogenă
prin ioni ai metalelor tranziționali
și combinațiile lor complexe

Lucrarea 1

Cataliza omogenă prin compuși complecși
de bicarbonat de mangan (II)

Scopul lucrării: studierea proprietăților catalitice ale compușilor complecși de bicarbonat de mangan (II) la descompunerea peroxidului de hidrogen și de oxidare la indigo carmin. Stabilirea mecanismului de descompunere a H_2O_2 în sistemul $Mn(II) - HCO_3^- - H_2O_2$.

Ecuatia globală de descompunere a peroxidului de hidrogen se prezintă sub forma



În lipsa catalizatorilor acest proces, practic, nu decurge (descompunerea H_2O_2 are loc sub acțiunea luminii, de aceea peroxidul se păstrează în vase întunecate). În prezența catalizatorului (ionilor metalici Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} și a diferiților compuși complecși: FeTrien^{3+} , MnDipy_2^{2+} , Mnphen_2^{2+} , $\text{Mn}(\text{HCO}_3)_2$ ș. m. a.) are loc descompunerea efectivă a H_2O_2 la temperatura camerei și presiune normală.

Unul din cei mai eficienți catalizatori ai procesului de descompunere a peroxidului de hidrogen în mediul neutru este bicarbonatul de mangan. În sistemul $\text{Mn}(\text{II}) - \text{HCO}_3^- - \text{H}_2\text{O}_2$ descompunerea catalitică omogenă a peroxidului are loc, când:

$$1 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l} \leq [\text{Mn}^{2+}] \leq 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$0,1 \text{ mol/l} \leq [\text{HCO}_3^-] \leq 0,4 \text{ mol/l} \text{ și } 7,0 \leq \text{pH} \leq 8,5.$$

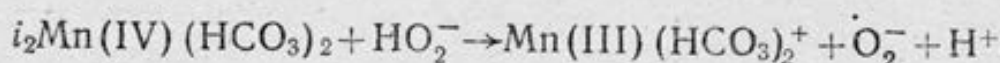
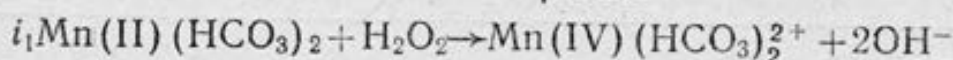
Ecuatia cinetică generală a acestui proces poate fi reprezentată sub forma

$$v_{\text{exp}}^{\text{O}_2} = \kappa \frac{[\text{Mn}(\text{HCO}_3)_2][\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}^+]^{0,5}} \quad (\text{II.338})$$

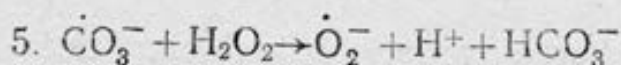
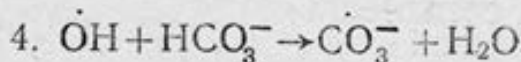
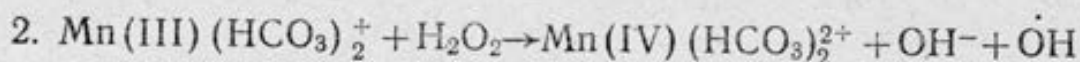
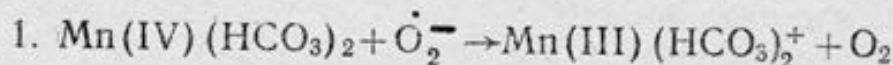
unde κ este constanta aparentă de viteză de reacție.

Procesul decurge ca o reacție în lanț liniar, care include următoarele stadii:

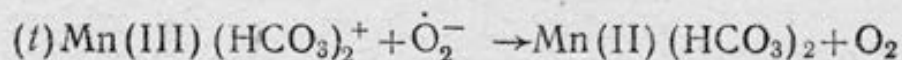
Inițierea:



Propagarea:



Terminarea:



Deoarece unul din produșii reacției de descompunere a peroxidului de hidrogen este oxigenul molecular, la studierea cineticii

acestui proces poate fi folosită metoda volumetrică. În decursul reacției se generează radicalii liberi $\dot{\text{O}}\text{H}$ și $\dot{\text{O}}_2^-$, procesul are loc ca o reacție în lanț liniar. Pentru stabilirea mecanismului unor astfel de procese poate fi folosită metoda cu inhibitori.

La introducerea în sistemul $\text{Mn(II)}-\text{HCO}_3^- - \text{H}_2\text{O}_2$ a diferitelor substanțe organice (în special indicatori organici colorați), are loc oxidarea lor eficientă (cu radicali $\dot{\text{O}}\text{H}$ și ioni Mn(IV)).

Ca rezultat în decursul reacției concentrația substanței se micșorează, ceea ce cauzează micșorarea corespunzătoare a densității optice a amestecului de reacție. Deci pentru studierea cineticii unor astfel de procese poate fi folosită metoda spectrofotometrică.

Metodele de cercetare

I. Metoda volumetrică. Această metodă se folosește la studierea cineticii reacțiilor, când unul din produși (produșii) este gaz (O_2 la descompunerea H_2O_2). Experiența se efectuează într-un vas de reacție 2 termostatat (figura II.41), care este legat de o biuretă de gaz 5 cu vas comunicant 6.

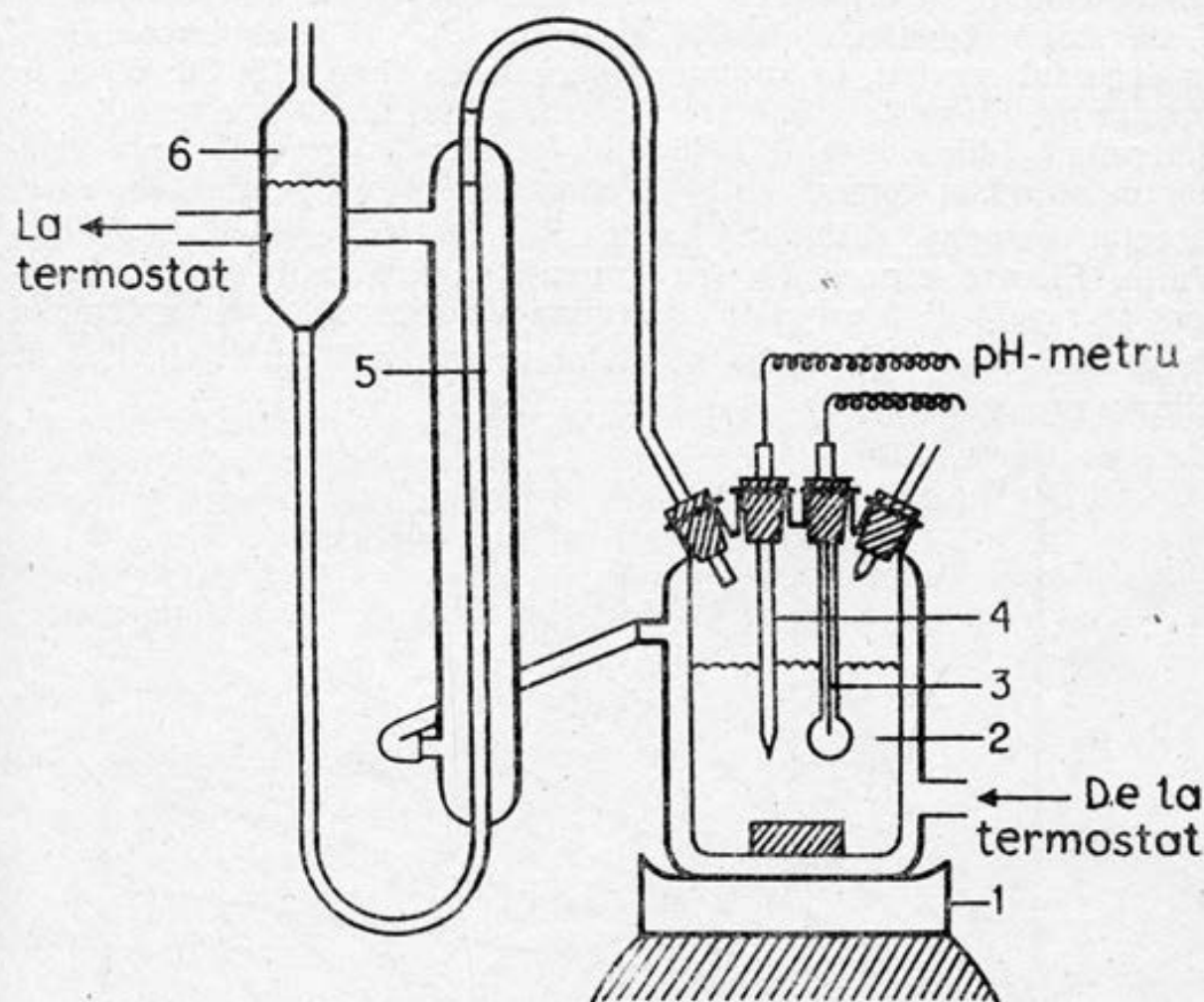


Fig. II.41. Schema instalației pentru studiul cinetic al reacțiilor prin metoda volumetrică:

1 — agitator magnetic; 2 — vas de reacție termostatat; 3, 4 — electrozii pH-metrului; 5 — biuretă gradată; 6 — vas comunicant

Amestecul de reacție se omogenizează cu agitatorul magnetic 1. Construcția vasului de reacție permite de a introduce în mediul de reacție electrozii 3, 4 pentru controlul pH-ului în decursul reacției. Studiul cinetic este precedat de verificarea etanșeității instalației (se închid toate orificiile vasului de reacție cu dopuri și se schimbă poziția vasului comunicant; dacă instalația este etanșă, nivelul lichidului din biureta 5 se va schimba încet, iar peste un interval de timp acest nivel va înceta să se mai schimbe, fără a se egala cu nivelul din vasul comunicant). După aceasta unul din dopuri (cu care a fost astupat orificiul vasului de reacție) se scoate, iar în vasul de reacție se introduce cu pipeta gradată volumul calculat de soluție de catalizator (sau aparte volumul de soluție de ligand și apoi de ioni de metal). Apoi se pun în funcțiune termostatul și agitatorul magnetic. Peste 7—10 min, necesare pentru termostatarea amestecului de reacție (temperatura de la 293 K până la 308 K este indicată de profesor), în vasul de reacție se introduce volumul calculat de H_2O_2 . Acest moment se consideră drept începutul reacției, deci concomitent se pune în funcțiune cronometrul, se astupă repede orificiul vasului de reacție și cu ajutorul vasului comunicant 6 se echilibrează nivelul lichidului în biureta gradată 5, se stabilește nivelul inițial al lichidului — nivelul «zero». Apoi în decursul reacției, la anumite intervale de timp (15; 30; 60 s, în funcție de viteza de eliminare a gazului din mediul de reacție), se determină (după nivelul lichidului în biureta gradată prin echilibrare cu vasul comunicant 6) volumul de gaz $V_t^{\text{O}_2}$, cm^3 (în cazul cercetat oxigen) eliminat. Experiența se întrerupe peste 6—8 min. Fiecare experiență (cu anumite concentrații ale reactanților) se repetă de 3 ori și se determină valorile medii ale volumului de gaz eliminat $V_m^{\text{O}_2}$. În baza datelor se trasează curba cinetică de eliminare a gazului $V_m^{\text{O}_2} = f(t)$ (figura II.42).

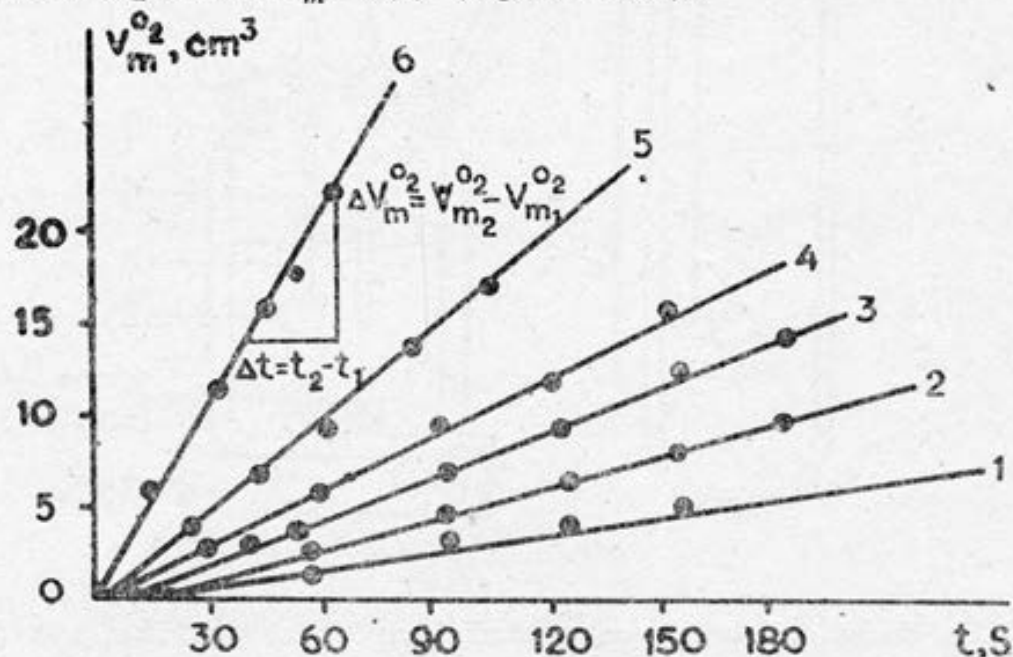


Fig. II.42. Dependența $V_m^{\text{O}_2} = f(t)$

λ_{\max} pentru substratul cercetat). Experiența se întrerupe peste 6—8 min. Fiecare experiență se repetă de 3 ori, iar în baza valorilor A_m obținute se trasează graficul $A_m = f(t)$.

III. Metoda cu inhibitori. Această metodă se aplică la stabilirea mecanismului reacției de descompunere a peroxidului de hidrogen, cât și la studierea mecanismului de oxidare în fază lichidă a hidrocarburilor. Esența metodei rezultă din faptul că la introducerea în mediul de reacție a anumitor substanțe, acceptori de radicali (inhibitori), viteza de reacție, în cazul când procesul decurge ca o reacție în lanț radicalic, se micșorează brusc sau are loc frânarea deplină a reacției de descompunere a H_2O_2 cu formare de O_2 . Timpul de frânare a reacției în asemenea cazuri se numește perioadă de inducție. Astfel de acțiune a inhibitorilor este cauzată de faptul că ei acaparează radicalii liberi din mediul de reacție, ceea ce cauzează întreruperea lanțului. Frânarea reacției are loc până la consumarea completă a inhibitorilor în mediul de reacție. După aceasta viteza de reacție se restabilește și devine egală cu viteza de reacție (la aceleași concentrații de reactanți) în absența inhibitorului. Deci mărimea perioadei de inducție t_i trebuie să crească direct proporțional cu concentrația inhibitorului introdus în mediul de reacție. La folosirea metodei cu inhibitori, viteza de inițiere se determină prin expresiile:

$$v_i = f \frac{[Ih]_0}{t_i} \quad (II.341)$$

unde: $[Ih]_0$ — concentrația inițială a inhibitorului introdus în mediul de reacție; t_i — perioada de inducție (timpul de frânare a reacției în prezența inhibitorului); f — efectivitatea inhibitorului, egală cu numărul de lanțuri întrerupte de o moleculă de inhibitor (de regulă $f=1$ sau 2);

$$v_i = \frac{\Delta [Ih]}{\Delta t_i} = 1/\operatorname{tg} \alpha \quad (II.342)$$

unde: $\Delta [Ih] = [Ih]_2 - [Ih]_1$ — diferența concentrațiilor de inhibitori folosite în reacție; $\Delta t_i = t_{i,2} - t_{i,1}$ — diferența corespunzătoare a perioadelor de inducție. Valorile $\Delta [In]$ și Δt_i sau $\operatorname{tg} \alpha$ se determină, de obicei, din graficul $t_i = f([In])$.

Prin intermediul inhibitorilor specifici la studierea mecanismului reacției de descompunere catalitică omogenă a H_2O_2 , când procesul decurge ca o reacție lanț liniar, se poate stabili natura radicalilor care se obțin și în ce ordine se produc în sistemul cercetat. Acceptori specifici de radicali $\dot{O}H$ sunt paranitrozodimetilanilina, timinul, alcoolii, iar de radicali \dot{O}_2^- ($\dot{H}O_2$) tetranitrometanul, acidul ascorbic ș. a.

Modul de lucru

Utilajul și reactivii: instalație pentru studiul cinetic prin metoda volumetrică (figura II.41); fotocolorimetru (CFC-2);

soluții de $\text{MnCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($1 \cdot 10^{-5}$ mol/l), NaHCO_3 (1 mol/l*), H_2O_2 (2—4 mol/l), indigo carmin ($1 \cdot 10^{-3}$ mol/l), paranitrozodimetilani-lină ($2 \cdot 10^{-3}$ mol/l), H_3BO_3 și $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ **.

I. Stabilirea activității catalitice a compușilor complecși de bicar-bonat de mangan(II). În vasul de reacție termostatat (figura II.41) se introduc succesiv cantitățile calculate de soluții tampon (x , ml), de HCO_3^- (y , ml) și MnCl_2 (z , ml). Se pun în funcțiune termostatul (temperatura este indicată de profesor) și agitatorul magnetic. Peste 7—10 min, necesare pentru termostatarea amestecu-lui de reacție, se introduce cantitatea calculată de H_2O_2 (m , ml). Acest moment se consideră începutul reacției, deci, concomitent se pune în funcțiune cronometrul și repede se astupă orificiul vasului de reacție (modul de lucru este descris la metoda volumetrică). Mă-surarea volumului de gaz eliminat se efectuează la fiecare 30 s timp de 5—6 min. Fiecare experiență se repetă de 3—4 ori, iar datele experimentale obținute ($V_m^{\text{O}_2} = f(t)$) se introduc în tabelul II.64 și se prezintă sub forma grafică (vezi figura II.42).

Volumul amestecului de reacție este, de obicei, de 25 ml. Deci $x + y + z + m = 25$ ml. Valorile volumelor de soluție de reactanți se calculează pornindu-se de la concentrația inițială și de la cea care trebuie să fie în mediul de reacție, ținând cont de faptul că volu-mul total al amestecului de reacție este de 25 ml. De exemplu, $[\text{Mn}^{2+}]_0 = 1 \cdot 10^{-5}$ mol/l, iar când în mediul de reacție concentrația ionilor de mangan trebuie să fie $1 \cdot 10^{-6}$ mol/l ($[\text{Mn}^{2+}] = 1 \cdot 10^{-6}$ mol/l) în vasul de reacție se introduc 2,5 ml de soluție inițială de ioni de mangan(II), deoarece

$$\frac{[\text{Mn}^{2+}] \cdot 25}{[\text{Mn}^{2+}]_0} = \frac{1 \cdot 10^{-6} \cdot 25}{1 \cdot 10^{-5}} = 2,5 (\text{ml})$$

Se recomandă efectuarea experiențelor folosind următoarele concentrații de reactant:

- | | |
|--|------------------|
| 1. $[\text{Mn}^{2+}] = 1 \cdot 10^{-6}$ mol/l; | $z = 2,5$ ml |
| $[\text{HCO}_3^-] = 0,3$ mol/l; | $y = 7,5$ ml |
| $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,1$ mol/l; | $m = 1,25$ ml*** |
| pH = 7,09; | $x = 13,75$ ml |
| 2. $[\text{Mn}^{2+}] = 2 \cdot 10^{-6}$ mol/l; | $z = 5$ ml |
| $[\text{HCO}_3^-] = 0,3$ mol/l; | $y = 7,5$ ml |
| $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,1$ mol/l; | $m = 1,25$ ml*** |
| pH = 7,09; | $x = 11,25$ ml |

* Pentru prepararea soluțiilor cantitatea de substanță necesară se dizolvă în soluție tampon cu pH-ul de 7,09.

** Pentru prepararea soluției tampon cu pH=7,09 sunt necesare 11,66 g de H_3BO_3 și 1,15 g de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ la 1 l de soluție, iar pentru soluție tam-pon cu pH=7,6 corespunzător de 10,54 g și 2,86 g.

*** Calculele s-au efectuat în baza $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 2$ mol/l.

- | | |
|--|-------------------------|
| 3. $[\text{Mn}^{2+}] = 3 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l};$ | $z = 7,5 \text{ ml}$ |
| $[\text{HCO}_3^-] = 0,3 \text{ mol/l};$ | $y = 7,5 \text{ ml}$ |
| $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,1 \text{ mol/l};$ | $m = 1,25 \text{ ml}^*$ |
| $\text{pH} = 7,09;$ | $x = 8,75 \text{ ml}$ |

Viteza de reacție $v_t^{\text{O}_2}$ se calculează prin expresia (II.339). Din graficul $v_t^{\text{O}_2} = f(t)$, prin extrapolarea dreptei la ordonată (când $t=0$), se determină viteza inițială de reacție $v_0^{\text{O}_2}$, vezi figura II.31.

Pentru a ne convinge de efectul catalitic al complexilor de bicarbonat de mangan(II), se efectuează încă două experiențe.

În prima se introduc succesiv în vasul de reacție toți reactanții în afară de soluția HCO_3^- (în locul soluției de HCO_3^- se introduce același volum de soluție tampon). În a doua se introduc succesiv toți reactanții în afară de soluția de Mn^{2+} (în locul soluției de MnCl_2 se introduce același volum de soluție tampon).

În ambele experiențe, care se efectuează prin modul descris mai sus, se determină volumul de gaz eliminat la 5 min de la începutul reacției. Acest volum se compară cu cel obținut la același interval de timp, când în mediul de reacție au fost adăugate ambele soluții (de HCO_3^- și Mn^{2+}) și toți ceilalți reactanți.

În baza acestor rezultate se conchide asupra rolului complexului de bicarbonat de mangan(II) în procesul de descompunere a peroxidului de hidrogen.

II. Determinarea dependenței vitezei inițiale de reacție de concentrația ionilor de Mn^{2+} . Ordinul de reacție în raport cu $[\text{Mn}^{2+}]_0$. Prin modul descris în p. I se determină $V_m^{\text{O}_2}$, $v_{\infty}^{\text{O}_2}$ și $v_0^{\text{O}_2}$ pentru patru concentrații inițiale diferite de Mn^{2+} (se recomandă a lua concentrațiile ionilor de mangan(II) în intervalul de la $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ până $5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$. Concentrațiile sunt indicate de profesor).

Unele din variantele posibile:

1. $[\text{Mn}^{2+}]$, mol/l; $2 \cdot 10^{-6}$; $2,5 \cdot 10^{-6}$; $3 \cdot 10^{-6}$; $3,5 \cdot 10^{-6}$
 $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,1 \text{ mol/l}$; $[\text{HCO}_3^-] = 0,3 \text{ mol/l}$; $\text{pH} = 7,09$
2. $[\text{Mn}^{2+}]$, mol/l; $2 \cdot 10^{-6}$; $2,5 \cdot 10^{-6}$; $3 \cdot 10^{-6}$; $3,5 \cdot 10^{-6}$
 $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,15 \text{ mol/l}$; $[\text{HCO}_3^-] = 0,3 \text{ mol/l}$; $\text{pH} = 7,09$
3. $[\text{Mn}^{2+}]$, mol/l; $2 \cdot 10^{-6}$; $2,5 \cdot 10^{-6}$; $3 \cdot 10^{-6}$; $3,5 \cdot 10^{-6}$
 $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,2 \text{ mol/l}$; $[\text{HCO}_3^-] = 0,3 \text{ mol/l}$; $\text{pH} = 7,09$

Variantele 4—6. Aceleași concentrații de ioni de mangan, peroxid de hidrogen și HCO_3^- , iar pH-ul de fiecare dată este de 7,6.

Variantele 7—12. Aceleași cantități de ioni de mangan, peroxid de hidrogen, iar $[\text{HCO}_3^-]_0 = 0,35 \text{ mol/l}$ (la variantele 7—9 $\text{pH} = 7,09$, iar la variantele 10—12, $\text{pH} = 7,6$).

* Calculele s-au efectuat în baza $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 2 \text{ mol/l}$.

Sunt posibile și multe alte variante, când se iau alte concentrații inițiale de ioni de Mn^{2+} .

Datele experimentale și cele calculate se introduc sub formă de tabel (II.64). În baza acestor rezultate prin metoda grafică ($\lg v_0^{O_2} = f(\lg [\text{Mn}^{2+}]_0)$) sau prin metoda de calcul a lui van't Hoff

$$n = \frac{\lg v_{0,2}^{O_2} - \lg v_{0,1}^{O_2}}{\lg [\text{Mn}^{2+}]_{0,2} - \lg [\text{Mn}^{2+}]_{0,1}}$$

se determină ordinul de reacție în raport cu $[\text{Mn}^{2+}]$ (vezi lucrarea A.1, pag. 284).

Datele obținute se introduc în tabelul II.65 și se prezintă sub forma grafică ($\lg v_0^{O_2} = f(\lg [\text{Mn}^{2+}]_0)$).

III. Determinarea dependenței vitezei inițiale de reacție de concentrația ligandului (HCO_3^-). Ordinul de reacție în raport cu $[\text{HCO}_3^-]_0$. Prin modul descris în p. I se determină $V_m^{O_2}$, $v_t^{O_2}$ și $v_0^{O_2}$ pentru patru diferite concentrații inițiale de HCO_3^- (0,2 mol/l; 0,25 mol/l; 0,30 mol/l; 35 mol/l). Concentrațiile inițiale ale celorlalți reactanți în această serie de experiențe sunt constante și pot fi următoarele:

$1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l} \leq [\text{Mn}^{2+}]_0 \leq 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$; $0,05 \text{ mol/l} \leq [\text{H}_2\text{O}_2] \leq 0,25 \text{ mol/l}$; pH=7,09 sau 7,50 (variind aceste concentrații, pot fi alcătuite un număr destul de mare de variante).

Datele experimentale și cele calculate se introduc sub formă de tabel (II.64). În baza acestor date prin metoda grafică ($\lg v_0^{O_2} = f(\lg [\text{HCO}_3^-]_0)$) sau prin metoda van't Hoff (vezi p. II) se determină ordinul de reacție în raport cu $[\text{HCO}_3^-]_0$.

Datele obținute se introduc în tabelul II.66 și se prezintă sub forma grafică ($\lg v_0^{O_2} = f(\lg [\text{HCO}_3^-]_0)$).

În baza datelor obținute în p. II; III, se apreciază compoziția compușilor complecși, care catalizează procesul cercetat.

De asemenea (prin modul descris în p. II; III) se poate determina ordinul de reacție în raport cu $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ (concentrația peroxidului poate să se schimbe în intervalul de la 0,05 mol/l până la 0,35 mol/l și în raport cu $[\text{H}^+]$ (experiența se efectuează la diferite valori ale pH-ului de la 7,09 până la 8,0). În baza acestor date, cât și a celor obținute în p. II; III se poate scrie ecuația cinetică fundamentală a reacției de descompunere catalitică a peroxidului de hidrogen în sistemul $\text{Mn(II)}-\text{HCO}_3^--\text{H}_2\text{O}_2$, care se compară cu cea propusă în literatură (vezi expresia (II.338)).

IV. Stabilirea mecanismului de reacție prin metoda cu inhibitori.

1. Pentru anumite concentrații de reactanți (se alege una din variantele propuse în p. I sau II, care se indică de profesor), prin modul descris în p. I, se determină viteza de reacție $v_0^{O_2}$ în absența și prezența a trei concentrații diferite de paranitrozodimetilani-lină (pndma) — acceptor de radicali $\dot{\text{O}}\text{H}$. Concentrația pndma poate fi de la $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ până la $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ (concentrațiile con-

crete sunt indicate de profesor). Inhibitorul (pndma) se adaugă în mediul de reacție înainte de introducerea peroxidului de hidrogen (în acest caz volumul total de reacție este de asemenea de 25 cm³, deci în mediul de reacție se adaugă un volum mai mic de soluție tampon). Datele experimentale se prezintă sub forma de tabel (II.64) și grafic ($V_m^{O_2} = f(t)$). Prin metoda grafică se determină perioada de inducție, iar prin expresia (II.342), viteza de inițiere.

Datele calculate se prezintă în tabelul II.67.

2. Se efectuează studiul cu aceleași concentrații de reactanți ca și în p. 1 cu deosebirea că în acest caz se determină (prin metoda spectrofotometrică, $\lambda_{\max} = 440$ nm, $\epsilon_{440} = 3,42 \cdot 10^4$ l/mol·cm) modificarea concentrației pndma în decursul reacției (modul de lucru — vezi în p. 363. Se află densitatea optică A a amestecului de reacție când $\lambda_{\max} = 440$ nm la fiecare 60 s în decurs de 5—6 min de la începutul reacției. Datele obținute se introduc în tabelul II.68 și se prezintă sub forma grafică ($A = f(t)$). În baza acestor date se determină viteza de transformare a pndma v_t (pndma):

$$v_t(\text{pndma}) = \frac{\Delta A}{\Delta t \epsilon_{440} \cdot l} \quad (\text{II.343})$$

unde: $\Delta A = A_2 - A_1$ — variația densității optice a amestecului de reacție în timpul $\Delta t = t_2 - t_1$, s; ϵ_{440} — coeficientul de extincție al pndma; l — grosimea cuvei, cm.

Din graficul $v_t(\text{pndma}) = f(t)$ se determină viteza inițială de transformare a pndma $v_0(\text{pndma})$.

Valoarea $v_0(\text{pndma})$, care este, de fapt, egală cu viteza inițială a procesului de descompunere catalitică a H_2O_2 în sistemul cercetat, se suprapune cu valoarea vitezei de inițiere, determinată în p. 1.

În continuare se calculează lungimea lanțului cinetic v :

$$v = \frac{v_0^{O_2}}{v_0(\text{pndma})} = \frac{v_0^{O_2}}{v_i}$$

V. Fundamentarea ecuației cinetice conform mecanismului de descompunere catalitică a H_2O_2 în sistemul $\text{Mn(II)} - \text{HCO}_3^- - \text{H}_2\text{O}_2$ (schema (II.18)) sugerat de rezultatele experimentale. În acest caz se folosește ecuația cinetică generală obținută în mod experimental sub forma

$$v_{\text{exp}}^{O_2} = \frac{[\text{Mn}^{2+}] [\text{HCO}_3^-]^{2-0} [\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}^+]^{0,5}} \quad (\text{II.344})$$

Demonstrarea se efectuează prin folosirea metodei concentrațiilor staționare. Se ia în considerație că procesul decurge în lanț liniar, iar în condiții de staționaritate $v_t = v_i$ (viteza de terminare sau suma vitezelor de terminare este egală cu viteza de inițiere sau suma vitezelor de inițiere).

VI. Determinarea vitezei de reacție de oxidare a indigoului carmin în sistemul $\text{Mn(II)} - \text{HCO}_3^- - \text{H}_2\text{O}_2$. Soluția de indigo carmin

(Ic) este de culoare albastră ($\lambda_{\max}=615 \text{ nm}$, $\epsilon_{615}=1,02 \cdot 10^4 \text{ l/mol} \times \text{cm}$), iar produșii de oxidare sunt incolori. Deci pentru studiul cinetic poate fi aplicată metoda spectrofotometrică (vezi p. 363).

Pentru determinarea vitezei de reacție, în vasul de reacție (figura II.41) se introduc succesiv cantitățile calculate de soluție tampon (x , ml), HCO_3^- (y , ml), MnCl_2 (z , ml) și indigo carmin (n , ml). Apoi se pun în funcțiune termostatul (temperatura este indicată de profesor) și agitatorul magnetic. Peste 8—10 min, necesare pentru termostatarea amestecului de reacție, în vasul de reacție se adaugă volumul calculat de soluție H_2O_2 (m , ml). Volumul total de amestec de reacție este de 25 cm^3 ($x+y+z+n+m=25 \text{ ml}$). Momentul adăugării peroxidului de hidrogen se consideră începutul reacției (concomitent se pornește cronometrul). La fiecare 60 s după începutul reacției, timp de 5—6 min, se iau probe (cu pipeta gradată) din amestecul de reacție, care se introduc repede în cuva de 1 cm și se fac măsurătorile spectrofotometrice. Datele obținute se introduc în tabelul II.69 și se prezintă sub formă grafică ($A=f(t)$).

În baza acestor date prin expresia (II.340) se determină viteza de reacție de oxidare a indigoului carmin $v(\text{Ic})$ în sistemul $\text{Mn(II)}-\text{HCO}_3^--\text{H}_2\text{O}_2$.

Unele din variantele posibile de efectuare a studiului cinetic sunt următoarele:

- | | |
|---|------------------------|
| 1. $[\text{Mn}^{2+}] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$; | $z = 0,25 \text{ ml}$ |
| $[\text{HCO}_3^-] = 0,3 \text{ mol/l}$; | $y = 7,5 \text{ ml}$ |
| $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,2 \text{ mol/l}$; | $m = 2,5 \text{ ml}$ |
| $\text{pH} = 7,09$; | $x = 13,5 \text{ ml}$ |
| $[\text{Ic}] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$; | $n = 1,25 \text{ ml}$ |
| 2. $[\text{Mn}^{2+}] = 2 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$; | $z = 0,5 \text{ ml}$ |
| $[\text{HCO}_3^-] = 0,3 \text{ mol/l}$; | $y = 7,5 \text{ ml}$ |
| $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,2 \text{ mol/l}$; | $m = 2,5 \text{ ml}$ |
| $\text{pH} = 7,09$; | $x = 13,25 \text{ ml}$ |
| $[\text{Ic}] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$; | $n = 1,25 \text{ ml}$ |

În general, viteza de reacție de oxidare a indigoului carmin poate fi determinată variind concentrațiile în următoarele intervale:

$[\text{Mn}^{2+}]$ de la $1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$ până la $5 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$

$[\text{HCO}_3^-]$ de la $0,1 \text{ mol/l}$ până la $0,4 \text{ mol/l}$

$[\text{H}_2\text{O}_2]$ de la $0,05 \text{ mol/l}$ până la $0,4 \text{ mol/l}$

$[\text{Ic}]$ de la $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ până la $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ și pH de la 7,1

până la 7,5 (concentrațiile corespunzătoare sunt indicate de profesor).

VII. Evaluarea erorii măsurărilor.

$$\frac{\Delta v_t^{O_2}}{v_t^{O_2}} = \frac{2\Delta V_m^{O_2}}{V_{m_2}^{O_2} - V_{m_1}^{O_2}} + \frac{2\Delta t}{t_2 - t_1} \quad (\text{II.345})$$

$$\frac{\Delta v(l_c)}{v(l_c)} = \frac{2\Delta A}{A_2 - A_1} + \frac{2\Delta t}{t_2 - t_1} \quad (\text{II.346})$$

Forma de prezentare a rezultatelor

Tabelul II.64. Activitatea catalitică a compusului complex de bicarbonat de mangan. Viteza de reacție

$[\text{Mn}^{2+}] = \dots \text{ mol/l};$	$y = \dots \text{ ml};$
$[\text{HCO}_3^-] = \dots \text{ mol/l};$	$z = \dots \text{ ml};$
$[\text{H}_2\text{O}_2] = \dots \text{ mol/l};$	$m = \dots \text{ ml};$
$\text{pH} = \dots$	$x = \dots \text{ ml};$
$T = \dots \text{ K};$	
Volumul de O_2 degajat în timp de 5 min:	
în lipsa ionilor de mangan(II) $\dots \text{ cm}^3;$	
în lipsa ligandului $[\text{HCO}_3^-] \dots \text{ cm}^3.$	

$t, \text{ s}$	
$V_m^{O_2}, \text{ cm}^3$	
$v_t^{O_2}, \text{ mol/l} \cdot \text{s}$	
$v_0^{O_2} = \dots (\text{mol/l} \cdot \text{s});$	
Se trasează graficele: $V_m^{O_2} = f(t); v_t^{O_2} = f(t).$	

Tabelul II.65. Ordinul de reacție în raport cu $[\text{Mn}^{2+}]_0$

$[\text{Mn}^{2+}]_0, \text{ mol/l}$		$n_{\text{calc}} = \dots$
$\lg [\text{Mn}^{2+}]_0$		
$v_0^{O_2}, \text{ mol/l} \cdot \text{s}$		
$\lg v_0^{O_2}$		$n_{\text{graf}} = \dots$

Tabelul 11.66. Ordinul de reacție în raport cu $[\text{HCO}_3^-]$

$[\text{HCO}_3^-]$, mol/l		$n_{\text{calc}} = \dots$
$\lg [\text{HCO}_3^-]$		
$v_0^{\text{O}_2}$, mol/l·s		
$\lg v_0^{\text{O}_2}$		$n_{\text{graf}} = \dots$

Se trasează graficul $\lg v_0^{\text{O}_2} = f(\lg [\text{HCO}_3^-])$.

Tabelul 11.67. Perioada de inducție

$[\text{pndma}]$, mol/l		$v_i = \frac{\Delta [\text{In}]}{\Delta t_i} = 1/\text{tg } \alpha = \dots$
t_i , s		

Se trasează graficul $t_i = f([\text{pndma}])$.

Tabelul 11.68. Viteza de inițiere

Δt , s		$v_t (\text{pndma}) = \dots$
ΔA		$v_0 (\text{pndma}) = \dots$

Se trasează graficele: $A = f(t)$; $v_t(\text{pndma}) = f(t)$.

Tabelul 11.69. Viteza de reacție de oxidare a indigoului carmin

Δt , s		$v_t (\text{Ic}) = \dots$
ΔA		$v_0 (\text{Ic}) = \dots$

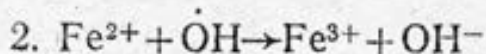
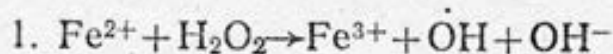
Se trasează graficele: $A = f(t)$, $v_t(\text{Ic}) = f(t)$.

Descompunerea catalitică a peroxidului de hidrogen în prezența ionilor de fier (II)

Scopul lucrării: studiul proprietăților catalitice ale ionilor de fier(II) în reacția de descompunere a peroxidului de hidrogen; stabilirea mecanismului procesului de descompunere a peroxidului în sistemul $\text{Fe}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$; determinarea vitezei de oxidare a liumomagnezonului și constantei de viteză $k_{\text{OH}+\text{H}_2\text{LM}}$.

În anii 80 ai secolului trecut s-a stabilit că ionii de fier(II), în mediul acid ($1 < \text{pH} < 4$) catalizează reacția de descompunere a peroxidului de hidrogen. În următorii 100 de ani cinetica și mecanismul acestei reacții au fost studiate de mulți savanți. S-a stabilit că în funcție de raportul $[\text{Fe}^{2+}]_0/[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ mecanismul procesului include un număr diferit de procese elementare:

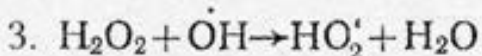
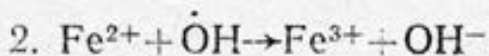
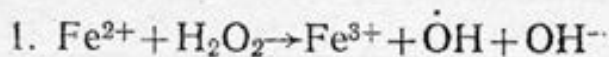
Când $[\text{Fe}^{2+}]_0/[\text{H}_2\text{O}_2]_0 > 2$, au loc reacțiile:



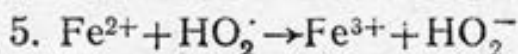
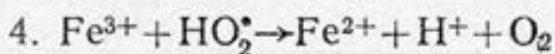
Schema (II.19)

(nu decurge descompunerea catalitică a peroxidului, ci are loc oxidarea de către peroxid a ionilor de Fe^{2+} în ioni de Fe^{3+}).

Când $0,5 < [\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{Fe}^{2+}]_0 < 200$, schema mecanismului de reacție este următoarea:



Schema (II.20)



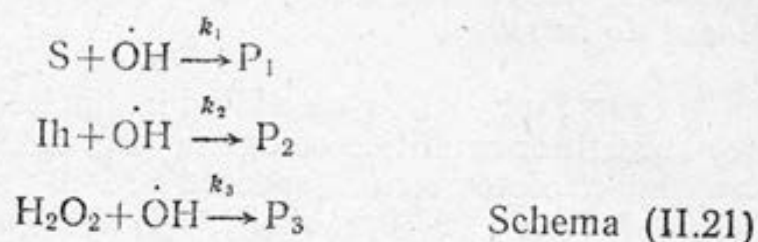
În acest caz are loc descompunerea catalitică a H_2O_2 , care se desfășoară ca un proces ciclic cu participarea de ioni și radicali.

Când $200 < [\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{Fe}^{2+}]_0 < 1 \cdot 10^4$, mecanismul procesului include stadiile 1; 3; 4; 5, prezentate în schema (II.20). Reacția, de asemenea, decurge ca un proces ciclic cu participare de ioni și radicali (procesul este catalizat de ionii de fier(II)). Unul din produsele de reacție la descompunerea catalitică a peroxidului în sistemul $\text{Fe}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$ este oxigenul (vezi schema (II.20), deci în studiul cineticii poate fi utilizată metoda volumetrică descrisă în lucrarea D.1 (vezi pag. 361).

Sistemul $\text{Fe}^{2+}-\text{H}_2\text{O}_2$, cunoscut în literatură ca «reactant Fenton», datorită formării în decursul reacției $\dot{\text{O}}\text{H}$ (puternici oxidanți mai ales de substanțe organice), este cel mai eficient oxidant în faza omogenă lichidă în mediul acid. Se oxidează, fiind introdus în acest sistem, și liumomagnezonul (H_2LM). Deoarece H_2LM se caracterizează prin $\lambda_{\text{max}}=514 \text{ nm}$, $\epsilon_{514}=1,22 \cdot 10^4 \text{ l/mol} \cdot \text{cm}$, în studiul acestui proces poate fi folosită metoda spectrofotometrică, descrisă în lucrarea D.1 (vezi pag. 363).

Pentru determinarea constantei de viteză $k_{\dot{\text{O}}\text{H}+\text{H}_2\text{LM}}$ se poate aplica metoda cu acceptori concurenți.

Metoda cu acceptori concurenți. În principiu metoda constă în următoarele: să admitem existența a trei reacții concurente (în cazul cercetat mai mulți acceptori concurează la reacția cu radicalii $\dot{\text{O}}\text{H}$):



și se cunosc constantele k_2 și k_3 , ecuația de calcul al constantei de viteză k_1 este următoarea

$$1/\Delta C_s = a + \frac{a}{k_1} \left\{ \frac{k_2 [\text{Ih}] + k_3 [\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{S}]} \right\} \quad (\text{II.347})$$

unde: S — reactantul (substratul) oxidarea căruia se cercetează; Ih — inhibitorul, acceptor de $\dot{\text{O}}\text{H}$ (acceptor concurent); ΔC_s — variația concentrației substratului în decursul reacției în prezența anumitei cantități (cunoscute) de inhibitor (de regulă, timin sau paranitrozodimetilanilină); a — coeficientul empiric identic pentru substanțele cercetate (se determină în baza datelor experimentale).

Dacă se fac următoarele însemnări: $1/\Delta C_s = y$;

$$a/k_1 = b; \quad \frac{k_2 [\text{Ih}] + k_3 [\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{S}]} = x,$$

atunci ecuația (II.347) se poate prezenta sub formă:

$$y = a + bx \quad (\text{II.348})$$

(aceasta este ecuația unei drepte). Din graficul $y=f(x)$ figura II.44 se pot determina valorile a (segmentul intersectat de dreapta $y=f(x)$ din axa ordonatelor) și b ($b=\text{tg } \alpha$, vezi figura II.44), iar apoi se calculează $k_1=a/b$. Deci, pentru determinarea constantei de viteză k_1 , în mod experimental, se stabilește valoarea ΔC_s la un anumit interval de timp în prezența diferitelor cantități de Ih, când concentrația inițială a peroxidului de hidrogen este cunoscută (în acest scop, de regulă, se folosește metoda spectrofotometrică).

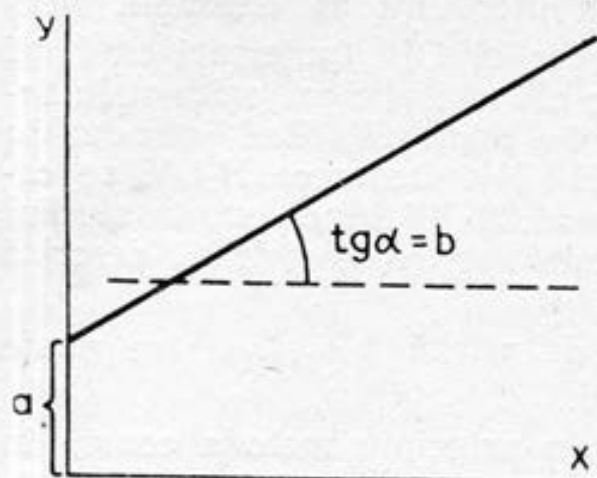


Fig. II.44. Dependența $y=f(x)$

Modul de lucru

Utilajul și reactivii: instalație pentru studiul cinetic al reacțiilor catalitice omogene (figura II.41); colorimetru (CFC-2) sau spectrofotometru (specord M-40 sau SF-46); soluții de: $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($1 \cdot 10^{-1}$ mol/l; $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l); H_2O_2 (2 mol/l; 0,02 mol/l); $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ($1 \cdot 10^{-2}$ mol/l); KSCN (0,35 mol/l în HCl cu concentrația de 0,05 mol/l); liumomagnezon ($1 \cdot 10^{-3}$ mol/l); timin ($1 \cdot 10^{-3}$ mol/l); HClO_4 (2 mol/l).

I. Determinarea vitezei de descompunere a peroxidului de hidrogen în prezența ionilor de fier(II). În vasul de reacție termostatat (figura II.41) se introduce cantitatea calculată (x , ml) de soluție de fier(II). Concentrația Fe^{2+} în mediul de reacție se ia în limita $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l $< [\text{Fe}^{2+}] < 1 \cdot 10^{-2}$ mol/l (concentrația concretă este indicată de profesor). De exemplu, când concentrația ionilor de fier(II) în mediul de reacție trebuie să fie de $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l în vasul de reacție se introduc 0,25 ml ($x=0,25$ ml) soluție de FeSO_4 cu concentrația de $1 \cdot 10^{-2}$ mol/l, deoarece volumul total de amestec de reacție este de 25 cm^3 ($V_r=25 \text{ cm}^3$).

Apoi în vasul de reacție se adaugă cantitatea calculată de apă distilată dublu (y , ml). Se pun în funcțiune termostatul (temperatura este indicată de profesor) și agitatorul magnetic. Valoarea pH poate varia de la 2,5 până la 3,5 (este indicată de profesor) și se stabilește prin adăugarea unor mici volume soluție de HClO_4 (controlul se efectuează în mediul de reacție cu ajutorul pH-metrului). Peste 7–10 min, necesare pentru termostatarea amestecului de reacție, se adaugă cu pipeta gradată volumul calculat (m , ml) de H_2O_2 (concentrația H_2O_2 poate avea diferite valori în limita $0,2 \text{ mol/l} < [\text{H}_2\text{O}_2] < 0,6 \text{ mol/l}$ și se indică de profesor).

Se atrage atenție asupra faptului că suma $x+y+m=25$ ml, deoarece $V_r=25 \text{ cm}^3$.

Momentul adăugării peroxidului se consideră începutul reacției, deci concomitent se pune în funcțiune cronometrul și repede se astupă orificiul vasului de reacție (se aplică metoda volumetrică,

vezi pag. 361). Măsurătorile volumului de gaz eliminat se efectuează la fiecare 30 s în decurs de 6—8 min. Fiecare experiență se repetă de 3 ori. Apoi se calculează valorile medii de volum de gaz degajat $V_m^{O_2}$ la fiecare interval de timp și în baza acestor date se trasează graficul $V_m^{O_2} = f(t)$.

Viteza de reacție — $v_t^{O_2}$ se determină asemănător cu lucrarea D.1 folosind expresia (II.339). În baza graficului $v_t^{O_2} = f(t)$, prin extrapolarea dreptei obținute la axa ordonatelor, se determină viteza inițială de reacție $v_0^{O_2}$ ($v_0^{O_2} = v_t^{O_2}$, când $t \rightarrow 0$).

Variantele posibile de concentrații ale reactanților pentru efectuarea lucrării pot fi:

1. $[Fe^{2+}] = 1 \cdot 10^{-2}$ mol/l ($x = 2,5$ ml, se folosește soluția de $FeSO_4$ cu concentrația de 0,1 mol/l); $[H_2O_2] = 0,5$ mol/l ($m = 6,25$ ml, când se folosește soluția inițială de H_2O_2 cu concentrația de 2 mol/l); $y = 16,25$ ml; pH = 2,5;

2. $[Fe^{2+}] = 5 \cdot 10^{-3}$ mol/l ($x = 1,25$ ml); $[H_2O_2] = 0,5$ mol/l; pH = 2,5;

3. $[Fe^{2+}] = 1 \cdot 10^{-3}$ mol/l ($x = 0,25$ ml); $[H_2O_2] = 0,5$ mol/l; pH = 2,5;

4. $[Fe^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-3}$ mol/l ($x = 0,62$ ml); $[H_2O_2] = 0,2$ mol/l; pH = 2,5;

5. $[Fe^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-3}$ mol/l ($x = 0,62$ ml); $[H_2O_2] = 0,3$ mol/l; pH = 2,5;

6. $[Fe^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-3}$ mol/l ($x = 0,62$ ml); $[H_2O_2] = 0,4$ mol/l; pH = 2,5;

7. $[Fe^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-3}$ mol/l ($x = 0,62$ ml); $[H_2O_2] = 0,5$ mol/l; pH = 2,5;

8. $[Fe^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-3}$ mol/l ($x = 0,62$ ml); $[H_2O_2] = 0,6$ mol/l; pH = 2,5;

Variantele 9—16 pot include aceleași concentrații de Fe^{2+} și H_2O_2 , iar pH = 3,0. Variantele 17—24 pot include aceleași concentrații de Fe^{2+} și H_2O_2 , iar pH = 3,5 etc. Datele obținute și calculate se introduc în tabelul II.70.

II. Stabilirea dependenței vitezei de reacție de $[Fe^{2+}]$. Ordinul de reacție în raport cu $[Fe^{2+}]_0$. Prin modul descris în p. I se determină $V_m^{O_2}$, $v_t^{O_2}$ și $v_0^{O_2}$ pentru patru concentrații diferite de fier(II) (de exemplu pot fi utilizate concentrațiile de fier(II) indicate în variantele 1; 2; 3; 7 din p. I sau altele indicate de profesor), menținând concentrațiile de H_2O_2 și H^+ constante în toate experiențele (pot fi de asemenea folosite cele indicate în variantele 1—3,7). În baza dependenței obținute $v_0^{O_2} = f([Fe^{2+}])$ prin metoda grafică, figura II.2, sau metoda de calcul van't Hoff (expresia (II.20)), se determină ordinul de reacție în raport cu $[Fe^{2+}]$. Datele experimentale și calculate se prezintă în tabelele II.70 și II.71.

III. Stabilirea dependenței vitezei de reacție de $[H_2O_2]$. Ordinul

de reacție în raport cu $[H_2O_2]$. Prin modul descris în p. I se determină V_{O_2} , $V_m^{O_2}$, $v_t^{O_2}$ și $v_0^{O_2}$ pentru 4—5 concentrații diferite de peroxid de hidrogen (pot fi folosite cele indicate în variantele 4—8 din p. I sau altele indicate de profesor), menținând concentrațiile ionilor de fier(II) și H^+ constante în toate experiențele. În baza datelor obținute ($v_0^{O_2} = f([H_2O_2])$), ca și în p. II, se determină ordinul de reacție în raport cu $[H_2O_2]$.

Datele experimentale și calculate se prezintă sub formă de tabel (II.70) și se introduc în tabelul II.72.

IV. Determinarea mecanismului de reacție. A. Evidențierea ionilor de Fe^{3+} în timpul reacției. Din schema (II.20) (care redă mecanismul descompunerii peroxidului în sistemul $Fe^{2+}-H_2O_2$) rezultă că în timpul reacției, în sistemul $Fe^{2+}-H_2O_2$, se formează ioni de fier(III). Detectarea unor astfel de ioni și determinarea concentrației lor pot fi efectuate prin metoda spectrofotometrică. La baza acestei metode este reacția ionilor de fier(III) cu ionii SCN^- , care formează compuși de culoare roșie. Când concentrația ionilor SCN^- este mai mare de 0,2 mol/l, în soluție se formează compuși complecși cu sarcină negativă, care se caracterizează prin $\lambda_{max}=480$ nm. Pentru determinarea concentrației ionilor de fier(III), se folosește graficul calibrat (figura II.45).

Modul de determinare a ionilor de fier(III) în sistemul $Fe^{2+}-H_2O_2$ este următorul. Se pregătesc 4 pahare de laborator, în care se introduc câte 20 ml soluție acidă de rodanură de potasiu (0,35 mol/l), apoi prin modul descris în p. I se efectuează experiența pentru una din următoarele variante posibile ale concentrației reactanților (care se indică de profesor):

1. $[Fe^{2+}] = 5 \cdot 10^{-3}$ mol/l; $[H_2O_2] = 2,5 \cdot 10^{-3}$ mol/l; pH=2,5 sau 3,0;
2. $[Fe^{2+}] = 5 \cdot 10^{-3}$ mol/l; $[H_2O_2] = 1,25 \cdot 10^{-3}$ mol/l; pH=2,5 sau 3,0;

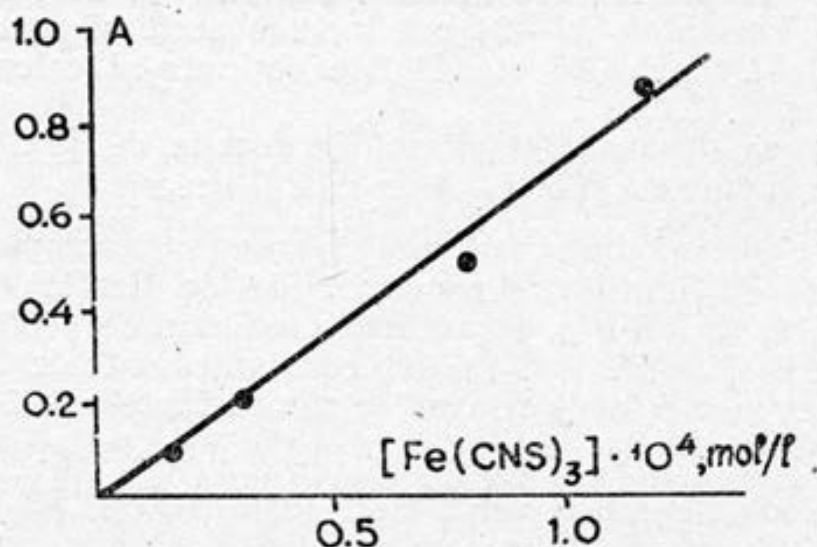


Fig. II.45. Graficul calibrat pentru determinarea concentrației ionilor de fier(III) prin metoda spectrofotometrică (prin folosirea ionilor de SCN^-), $\lambda=480$ nm, $l=10$ mm

3. $[\text{Fe}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,63 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$; $\text{pH} = 2,5$ sau 3,0.

În cazul studiat nu se înregistrează volumul de oxigen eliminat, dar la fiecare minut cu pipeta gradată se iau probe din vasul de reacție (câte 5 ml) și se introduc în paharele de laborator pregătite, în care se găsește soluție de rodanură de potasiu. Apoi se determină densitatea optică a soluției obținute (la $\lambda = 480 \text{ nm}$). În baza acestor date se determină concentrația ionilor de fier(III) prin folosirea graficului calibrat (figura II.45). Rezultatele obținute și calculate se introduc în tabelul II.73 și se prezintă sub forma grafică $[\text{Fe}^{3+}] = f(t)$.

B. Detectarea radicalilor $\dot{\text{O}}\text{H}$. Pentru detectarea formării radicalilor $\dot{\text{O}}\text{H}$ în timpul reacției de descompunere a H_2O_2 , în sistemul $\text{Fe}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$, pot fi folosiți acceptori specifici de radicali $\dot{\text{O}}\text{H}$: para-nitrozodimetilanilina (pndma) sau timinul (TM). La introducerea acestor substanțe în mediul de reacție are loc oxidarea lor eficientă cu radicalii $\dot{\text{O}}\text{H}$ (dacă astfel de radicali se produc în sistemul cercetat). Ca rezultat al schimbului concentrației inițiale de acceptori se micșorează densitatea optică a amestecului de reacție, măsurate corespunzător la $\lambda_{\text{max}} = 440 \text{ nm}$ (pentru pndma) sau $\lambda_{\text{max}} = 265 \text{ nm}$ (pentru TM). Deci, când are loc oxidarea TM sau pndma, introduși în sistemele de tipul catalizator — H_2O_2 , se poate conchide că în mediul de reacție se formează radicali $\dot{\text{O}}\text{H}$.

Pentru demonstrarea formării în sistemul cercetat de radicali $\dot{\text{O}}\text{H}$, în mediul de reacție (se alege una din variantele propuse în p. I, care se indică de profesor) se introduce TM cu concentrația în limită de la $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ până la $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ (după indicația profesorului). Volumul de soluție de TM calculat se introduce în mediul de reacție înainte de adăugarea H_2O_2 (deoarece volumul total de amestec de reacție este de 25 cm^3 , în acest caz se adaugă corespunzător un volum mai mic de apă distilată dublu). Controlul schimbului concentrației de TM în decursul reacției se efectuează prin metoda spectrofotometrică la $\lambda_{\text{max}} = 265 \text{ nm}$ (folosirea metodei spectrofotometrice este descrisă în lucrarea D.I, vezi pag. 363). Datele experimentale obținute se introduc în tabelul II.74 și se trasează graficul $A = f(t)$. În baza acestor date se poate calcula viteza de reacție de oxidare a TM: $v_t(\text{TM}) = \frac{\Delta A}{\Delta t \cdot \epsilon \cdot l} (\text{mol/l} \cdot \text{s})$ ($\epsilon_{265} = 7,95 \cdot 10^3 \text{ l/mol} \cdot \text{cm}$), iar din graficul $v_t(\text{TM}) = f(t)$, valoarea vitezei inițiale de reacție $v_0(\text{TM})$ (tot așa cum s-a determinat $v_0^{\text{O}_2}$ în p. I). Folosind valoarea determinată a vitezei inițiale de reacție, se poate calcula concentrația aproximativă de radicali $\dot{\text{O}}\text{H}$ în mediul de reacție*:

$$[\dot{\text{O}}\text{H}] = \frac{v_0[\text{TM}]}{k_{\dot{\text{O}}\text{H}+\text{TM}}[\text{TM}]} \quad (\text{II.349})$$

unde $k_{\dot{\text{O}}\text{H}+\text{TM}} = 4,9 \cdot 10^9 \text{ l/mol} \cdot \text{s}$.

* Astfel se calculează concentrația aproximativă de radicali $\dot{\text{O}}\text{H}$, deoarece ei se consumă în câteva reacții paralele (cu TM, H_2O_2 și Fe^{2+}).

V. Determinarea vitezei de oxidare a liumomagnezonului în sistemul $\text{Fe}^{2+}-\text{H}_2\text{O}_2$. Experiența se îndeplinește prin modul descris în p. I cu diferența ca în cazul cercetat, înainte de adăugarea H_2O_2 , se introduce un volum calculat de soluție de liumomagnezon (H_2LM), iar viteza de reacție se determină prin metoda spectrofotometrică ($\lambda_{\text{max}}=514 \text{ nm}$, $\varepsilon_{514}=1,22 \cdot 10^4 \text{ l/mol} \cdot \text{cm}$). Pentru îndeplinirea experienței pot fi alese concentrațiile reactanților indicate în unul din variantele descrise în p. I. Concentrația H_2LM este de $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ sau altă mărime în limita de la $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ până la $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$, care este indicată de profesor. Modul de lucru la aplicarea metodei spectrofotometrice este descris în lucrarea D. I (vezi pag. 363). Măsurătorile densității optice (la $\lambda_{\text{max}}=514 \text{ nm}$) se efectuează la fiecare minut în decurs de 5 min de la începutul reacției. Viteza de reacție se determină prin expresia

$$v_t(\text{H}_2\text{LM}) = \frac{\Delta A}{\Delta t \cdot \varepsilon \cdot l} \quad (\text{mol/l} \cdot \text{s}) \quad (\text{II.350})$$

Din graficul $v_t(\text{H}_2\text{LM})=f(t)$ se calculează $v_0(\text{H}_2\text{LM})$ ($v_0(\text{H}_2\text{LM})=v_t(\text{H}_2\text{LM})$, când $t \rightarrow 0$).

Datele experimentale și calculate se introduc în tabelul II.75.

VI. Determinarea constantei de viteză $k_{\text{OH}+\text{H}_2\text{LM}}$. Experiența se efectuează în modul următor. În vasul de reacție termostatat (figura II.41) se introduc succesiv volumele calculate de soluție FeSO_4 (n , ml), apă distilată dublu (l , ml), soluție de liumomagnezon (p , ml) și soluție de TM (q , ml). Apoi se pun în funcțiune termostatul (temperatura este indicată de profesor) și agitatorul magnetic. Peste 8—10 min, necesare pentru termostatarea amestecului de reacție se adaugă volumul calculat de soluție H_2O_2 (m , ml). Volumul total al amestecului de reacție este de 25 cm^3 , deci suma $n+l+m+p+q=25 \text{ ml}$. Pentru realizarea studiului cinetic se aleg concentrațiile reactanților prezentate în una din variantele descrise mai jos (indicate de profesor). Concentrația H_2LM poate fi de $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ (sau altă concentrație în limita $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} < [\text{H}_2\text{LM}] < 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$, indicată de profesor). Concentrațiile ti-minului pot fi: $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$, $4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$, $6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$, $8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ și $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$.

Momentul adăugării H_2O_2 se consideră începutul reacției (concomitent se pune în funcțiune cronometrul). Pentru determinarea constantei $k_{\text{OH}+\text{H}_2\text{LM}}$, se folosește metoda cu acceptori concurenți descrisă mai sus (vezi pag. 373). În cazul cercetat se determină valorile $\Delta C_{\text{H}_2\text{LM}}$ (se folosește metoda spectrofotometrică) pentru o serie de experiențe, la care concentrațiile tuturor reactanților sunt constante, iar concentrația TM este diferită (într-o experiență $[\text{TM}]=0$, iar în celelalte se schimbă de la $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ până la $2 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$). Experimental se determină $A=f(t)$, iar concentrația corespunzătoare de H_2LM se stabilește prin folosirea graficului calibrat (vezi figura II.46). În cazul studiat au loc următoarele reacții concurente:

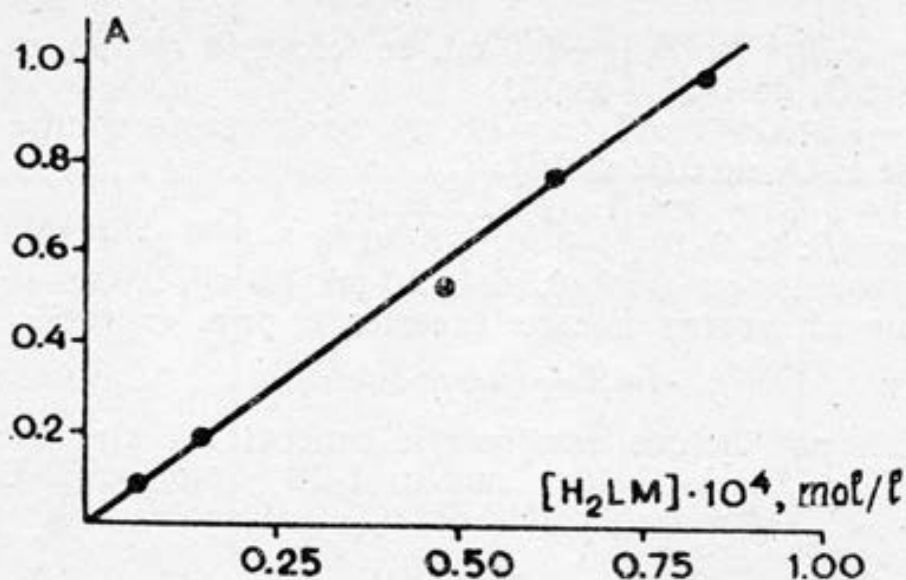
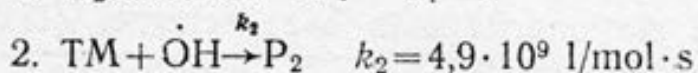
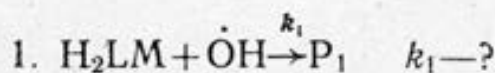
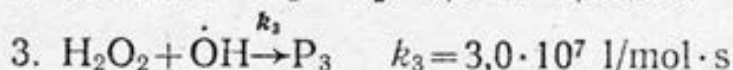


Fig. II.46. Dependența $A=f([H_2LM])$ ($\lambda=514$ nm, $l=10$ mm)



Schema (II.22)



Ecuația (II.347) în acest caz se poate scrie sub forma:

$$1/\Delta C_{H_2LM} = a + \frac{a}{k_1} \left\{ \frac{k_2[TM] + k_3[H_2O_2]}{[H_2LM]} \right\} \quad (II.351)$$

sau

$$y = a + bx \quad (II.352)$$

unde

$$y = 1/\Delta C_{H_2LM}; \quad x = \frac{k_2[TM] + k_3[H_2O_2]}{[H_2LM]}$$

și $b = a/k_1$

În baza datelor obținute se determină $\Delta C_{H_2LM}(C'_{H_2LM} - C^0_{H_2LM})$, unde: $C^0_{H_2LM}$ este $[H_2LM]$ peste un interval de timp t de la începutul reacției, când în sistem nu se adaugă TM, iar C'_{H_2LM} — concentrația la același interval de timp în prezența unei anumite concentrații de TM) și se calculează valorile y și x . Rezultatele se prezintă sub forma grafică $y=f(x)$ (vezi figura II.44), din care se determină valorile a și b , apoi se calculează constanta $k_{\dot{O}H+H_2LM}$.

Datele experimentale și calculate se introduc în tabelul II.76.

Una din variantele posibile de concentrații ale reactanților la efectuarea studiului cinetic pentru determinarea $k_{\dot{O}H+H_2LM}$ este următoarea:

$[\text{Fe}^{2+}] = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ ($n=0,5 \text{ ml}$, se folosește soluția cu concentrația de FeSO_4 de $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$);

$[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ($m=1,8 \text{ ml}$, se folosește soluția cu concentrația de H_2O_2 de $0,02 \text{ mol/l}$);

$[\text{H}_2\text{LM}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ ($p=2,5 \text{ ml}$);

$[\text{TM}]$, mol/l: 0; $2 \cdot 10^{-5}$; $4 \cdot 10^{-5}$; $6 \cdot 10^{-5}$; $8 \cdot 10^{-5}$ și $1 \cdot 10^{-4}$ (q este egal corespunzător cu 0 ml, 0,5 ml, 1,0 ml, 1,5 ml, 2,0 ml și 2,5 ml), l se calculează pentru fiecare experiență prin expresia

$$l = 25 - (n + m + p + q)$$

Alte variante pot include următoarele concentrații ale reactanților: $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l} < [\text{Fe}^{2+}] < 3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$; $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} < [\text{H}_2\text{O}_2] < 3 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$; $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} < [\text{H}_2\text{LM}] < 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$; $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l} < [\text{TM}] < 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$.

VII. Verificarea mecanismului de reacție prin datele experimentale. 1. În baza datelor experimentale obținute în p. II și III, rezultă o ecuație cinetică fundamentală de forma (când $0,5 < [\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}] < 200$):

$$v_{0,\text{exp}}^{\text{O}_2} = f([\text{Fe}^{2+}], [\text{H}_2\text{O}_2])$$

2. Conform principiului staționarității în baza schemei (II.20), se obține expresia pentru viteza de reacție $v_{\text{chem}}^{\text{O}_2}$, în concordanță cu cea determinată experimental $v_{0,\text{exp}}^{\text{O}_2}$.

3. Se prezintă toate datele experimentale obținute la studiul sistemului $\text{Fe}^{2+}-\text{H}_2\text{O}_2$, care atestă că mecanismul de descompunere a H_2O_2 este redat în schema (II.20);

4. Se argumentează de ce procesul cercetat (vezi schema (II.20)) este o reacție ciclică ion-radicalică și nu proces în lanț radicalic.

Evaluarea erorii de măsurare se determină tot așa ca în lucrarea D. 1.

Forma de prezentare a rezultatelor

Tabelul II.70. Viteza de reacție

... ml soluție de FeSO_4 ($[\text{Fe}^{2+}] = \dots \text{ mol/l}$);

... ml soluție de H_2O_2 ($[\text{H}_2\text{O}_2] = \dots \text{ mol/l}$);

$T = \dots \text{ K}$.

$\text{pH} = \dots$

t , s	1	2	3	$V_m^{\text{O}_2}$	$v_t^{\text{O}_2}$, mol/l·s	$v_0^{\text{O}_2}$, mol/l·s
	$V_1^{\text{O}_2}$, cm ³	$V_2^{\text{O}_2}$, cm ³	$V_3^{\text{O}_2}$, cm ³			

Se trasează graficele: $V_m^{\text{O}_2} = f(t)$; $v_t^{\text{O}_2} = f(t)$.

Tabelul 11.71. Ordinul de reacție în raport cu $[\text{Fe}^{2+}]$

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = \dots \text{ mol/l};$$

$$\text{pH} = \dots;$$

$$T = \dots \text{ K}.$$

$[\text{Fe}^{2+}], \text{ mol/l}$		$n_{\text{graf}} = \dots$
$\lg [\text{Fe}^{2+}]$		
$v_0^{\text{O}_2}, \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}}$		
$\lg v_0^{\text{O}_2}$		$n_{\text{calc}} = \dots$

Se trasează graficele $v_0^{\text{O}_2} = f([\text{Fe}^{2+}])$; $\lg v_0^{\text{O}_2} = f(\lg [\text{Fe}^{2+}])$.

Tabelul 11.72. Ordinul de reacție în raport cu $[\text{H}_2\text{O}_2]$

$$[\text{Fe}^{2+}] = \dots \text{ mol/l};$$

$$\text{pH} = \dots$$

$$T = \dots \text{ K}.$$

$[\text{H}_2\text{O}_2], \text{ mol/l}$		$n_{\text{graf}} = \dots$
$\lg [\text{H}_2\text{O}_2]$		
$v_0^{\text{O}_2}, \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}}$		
$\lg v_0^{\text{O}_2}$		$n_{\text{calc}} = \dots$

Se trasează graficele $v_0^{\text{O}_2} = f([\text{H}_2\text{O}_2])$; $\lg v_0^{\text{O}_2} = f(\lg [\text{H}_2\text{O}_2])$.

Tabelul 11.73. Determinarea $[\text{Fe}^{3+}]$ în decursul reacției

$$[\text{Fe}^{2+}] = \dots \text{ mol/l};$$

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = \dots \text{ mol/l};$$

$$\text{pH} = \dots$$

$$T = \dots \text{ K}.$$

$t, \text{ s}$	
A	
$[\text{Fe}^{3+}], \text{ mol/l}$	

Se trasează graficul $[\text{Fe}^{3+}] = f(t)$.

Tabelul II.74. Consumul TM (schimbul A al amestecului de reacție la $\lambda_{\max}=265$ nm) în decursul reacției

$[\text{Fe}^{2+}] = \dots \text{ mol/l};$
 $[\text{H}_2\text{O}_2] = \dots \text{ mol/l};$
 $\text{pH} = \dots$
 $[\text{TM}] = \dots \text{ mol/l};$
 $T = \dots \text{ K}.$

$t, \text{ s}$	
A	

$[\text{OH}] = \text{mol/l};$
 Se trasează graficul $A=f(t).$

Tabelul II.75. Viteza de reacție de oxidare a H_2LM

$[\text{Fe}^{2+}] = \dots \text{ mol/l};$
 $[\text{H}_2\text{O}_2] = \dots \text{ mol/l};$
 $\text{pH} = \dots$
 $[\text{H}_2\text{LM}] = \dots \text{ mol/l};$
 $T = \dots \text{ K}.$

$t, \text{ s}$	
A	
$v_t(\text{H}_2\text{LM}), \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}}$	

$v_0(\text{H}_2\text{LM}) = \dots \text{ mol/l} \cdot \text{s};$
 Se trasează graficele: $A=f(t); v_t(\text{H}_2\text{LM})=f(t).$

Tabelul II.76. Constanta de viteză $k_{\text{OH}+\text{H}_2\text{LM}}$

$[\text{Fe}^{2+}]_0 = \dots \text{ mol/l} (n = \dots \text{ ml});$
 $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = \dots \text{ mol/l} (m = \dots \text{ ml});$
 $\text{pH} = \dots$
 $[\text{H}_2\text{LM}]_0 = \dots \text{ mol/l} (p = \dots \text{ ml});$
 $[\text{TM}] = \dots \text{ mol/l}, (q = \dots \text{ ml});$
 $T = \dots \text{ K}.$

$[\text{TM}], \text{ mol/l}$		$a = \dots$
$A_{\text{H}_2\text{LM}}$		
$C_{\text{H}_2\text{LM}}, \text{ mol/l}$		$b = \dots$

y	
x	

$$k_1 = k_{OH+H_2LM} = \dots$$

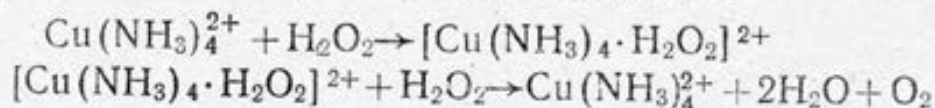
Se trasează graficele $A=f(t)$; $y=f(x)$.

Lucrarea 3

Descompunerea catalitică a peroxidului de hidrogen prin complexii amoniacali de cupru(II)

Scopul lucrării: studierea proprietăților catalitice ale ionilor și complexilor amoniacali de Cu^{2+} ; studiul cinetic al reacției și stabilirea mecanismului de descompunere catalitică a peroxidului în sistemul $Cu^{2+}-NH_3-H_2O_2$.

Ionii de Cu^{2+} catalizează reacția de descompunere a peroxidului de hidrogen. Acest proces, care decurge în mediu acid, a fost studiat amplu. Ca rezultat, mecanismul procesului, care decurge în sistemul $Cu^{2+}-H_2O_2$ s-a stabilit la nivelul cantitativ. Ionii de Cu^{2+} complexați cu liganzi diferiți sunt, de asemenea, catalizatori eficienți la descompunerea H_2O_2 . Astfel de proprietăți posedă și complexii amoniacali de cupru(II). În mediu bazic ($pH=9-10$) descompunerea catalitică a peroxidului în sistemul $Cu^{2+}-NH_3-H_2O_2$ poate fi descrisă prin următoarea schemă:



Schema (II.23)*

Pentru studiul cinetic al acestui proces poate fi folosită metoda volumetrică (unul din produși este O_2) descrisă în lucrarea D.1 (vezi pag. 361).

Modul de lucru

Utilajul și reactivii: instalație pentru studiul cinetic al reacțiilor prin metoda volumetrică (figura II.41), cronometru, fotocolorimetru: soluții de: $CuSO_4$ (1 mol/l, $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l, 1×10^{-4} mol/l, H_2O_2 (8 mol/l, 2 mol/l), NH_4OH (25%), $HClO_4$ (conc.).

I. Determinarea vitezei de reacție la descompunere a H_2O_2 prin ioni de cupru(II). În vasul de reacție termostatat (figura

* În literatură sunt date care demonstrează că procesul cercelat decurge după un mecanism mai complicat (în sistem se formează și radicali), însă în lucrare se analizează schema simplificată (II.23).

II.41) se introduce volumul calculat (x , ml) soluție de CuSO_4 (1 mol/l). Apoi se adaugă volumul necesar de apă bidistilată (y , ml). Se pun în funcțiune termostatul (temperatura este indicată de profesor) și agitatorul magnetic. Amestecul de reacție se termostatează timp de 8—10 min. Concomitent, prin adăugarea de HClO_4 se stabilește valoarea pH ($2,5 < \text{pH} < 3,5$) indicată de profesor. Apoi se introduce în mediul de reacție volumul calculat (m , ml) de peroxid de hidrogen. Se ține cont de faptul că volumul total al amestecului de reacție $V_r = 25 \text{ cm}^3$ (deci $x + y + m = 25 \text{ ml}$). Momentul introducerii H_2O_2 se consideră începutul reacției. Concomitent se pune în funcțiune cronometrul, repede se astupă orificiul vasului de reacție și se încep măsurătorile volumului de gaz eliminat (modul de lucru la folosirea metodei volumetrice este descris în lucrarea D.1, vezi pag. 361). Măsurătorile se efectuează la fiecare 3—5 min timp de 30—40 min. Datele obținute se introduc în tabelul II.77 și se prezintă grafic: $v_t^{\text{O}_2} = f(t)$. În baza acestor date se determină viteza de reacție $v_t^{\text{O}_2}$ cu expresia (II.339). Apoi din graficul $v_t^{\text{O}_2} = f(t)$ se determină viteza inițială de reacție $v_0^{\text{O}_2}$ (ca în lucrarea D.1, vezi pag. 366): $v_0^{\text{O}_2} = v_t^{\text{O}_2}$, când $t \rightarrow 0$.

Variantele posibile de concentrații ale reactanților:

1. $[\text{Cu}^{2+}] = 0,5 \text{ mol/l}$ ($x = 12,5 \text{ ml}$)
 $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2 \text{ mol/l}$ ($m = 6,25 \text{ ml}$)
 $y = 6,25$
 $\text{pH} = 2,5$ (3,0 sau 3,5)
 Temperatura 293 K (298 K sau 303 K)
2. $[\text{Cu}^{2+}] = 0,25 \text{ mol/l}$ ($x = 6,25 \text{ ml}$)
 $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2 \text{ mol/l}$ ($m = 6,25 \text{ ml}$)
 $y = 12,5 \text{ ml}$
 $\text{pH} = 2,5$ (3,0 sau 3,5)
 Temperatura 293 K (298 K sau 303 K)

Alte variante pot include concentrațiile de reactanți în limita: $0,1 \text{ mol/l} \leq [\text{Cu}^{2+}] \leq 0,5 \text{ mol/l}$; $0,5 \text{ mol/l} \leq [\text{H}_2\text{O}_2] \leq 2 \text{ mol/l}$. Valoarea pH-ului poate să varieze de la 2,5 până la 3,5, iar temperatura de la 293 K până la 313 K.

II. Determinarea vitezei de reacție la descompunerea H_2O_2 prin complexii amoniacali de cupru(II). În vasul de reacție (figura II.41) se introduc succesiv volumele calculate (x , ml) de soluție de CuSO_4 ($1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$), apă bidistilată (y , ml) și soluție de NH_4OH (p , ml). Apoi se pun în funcțiune termostatul (temperatura este indicată de profesor) și agitatorul magnetic. Amestecul de reacție se termostatează 8—10 min. Concomitent prin adăugarea soluției de HClO_4 , se stabilește pH-ul necesar (indicat de profesor). În continuare, în vasul de reacție se introduce volumul calculat (m , ml) soluție de H_2O_2 . Momentul adăugării H_2O_2 se consideră drept începutul reacției. Deci concomitent se pune în funcțiune cronometrul

și repede se astupă orificiul vasului de reacție. Se ține cont de faptul că volumul total al amestecului de reacție este de 25 cm^3 (dec. $x+y+p+m=25 \text{ ml}$). Măsurătorile volumului de gaz degajat se efectuează la fiecare 15 s timp de 4—5 min (modul de lucru al metodei volumetrice este descris în lucrarea D.1, vezi pag. 361). Fiecare experiență se repetă de trei ori. În baza valorilor $V_m^{O_2}$ obținute se determină volumul mediu de gaz eliminat $V_m^{O_2}$ la fiecare 15 s în timpul reacției. Datele obținute se introduc în tabelul II.78 și se prezintă sub formă grafică: $V_m^{O_2}=f(t)$. În baza acestor date se calculează viteza de reacție prin formula (II.339). Datele obținute se prezintă sub formă grafică: $v_t^{O_2}=f(t)$, din care se determină viteza de reacție inițială $v_0^{O_2}$ ($v_0^{O_2}=v_t^{O_2}$ când $t \rightarrow 0$, vezi figura II.31).

Calcularea vitezei de reacție de descompunere catalizată a peroxidului de hidrogen prin complexii amoniacali de cupru(II) poate fi efectuată prin folosirea următoarelor concentrații ale reactanților:

1. $[Cu^{2+}] = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ ($x = 1,25 \text{ ml}$); $[H_2O_2] = 0,1 \text{ mol/l}$ ($m = 1,25 \text{ ml}$);

$$y = 21,5 \text{ ml}$$

2. $[Cu^{2+}] = 7,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ ($x = 1,87 \text{ ml}$ soluție de $CuSO_4$ cu concentrația de $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$; $[H_2O_2] = 0,1 \text{ mol/l}$ ($m = 0,25 \text{ ml}$);

$$y = 20,25 \text{ ml}$$

3. $[Cu^{2+}] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ ($x = 2,5 \text{ ml}$); $[H_2O_2] = 0,1 \text{ mol/l}$ ($m = 1,25 \text{ ml}$);

$$y = 20,25 \text{ ml}$$

4. $[Cu^{2+}] = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ ($x = 3,75 \text{ ml}$); $[H_2O_2] = 0,1 \text{ mol/l}$ ($m = 1,25 \text{ ml}$);

$$y = 19,0 \text{ ml}$$

5. $[Cu^{2+}] = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ ($x = 5,0 \text{ ml}$); $[H_2O_2] = 0,1 \text{ mol/l}$ ($m = 1,25 \text{ ml}$);

$$y = 17,75 \text{ ml}$$

6. $[Cu^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ ($x = 6,25 \text{ ml}$); $[H_2O_2] = 0,1 \text{ mol/l}$ ($m = 1,25 \text{ ml}$);

$$y = 16,0 \text{ ml}$$

7. $[Cu^{2+}] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ ($x = 2,5 \text{ ml}$); $[H_2O_2] = 0,05 \text{ mol/l}$ ($m = 0,62 \text{ ml}$);

$$y = 20,88 \text{ ml}$$

8. $[Cu^{2+}] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ ($x = 2,5 \text{ ml}$); $[H_2O_2] = 0,075 \text{ mol/l}$ ($m = 0,93 \text{ ml}$);

$$y = 20,53 \text{ ml}$$

9. $[Cu^{2+}] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ ($x = 2,5 \text{ ml}$); $[H_2O_2] = 0,1 \text{ mol/l}$ ($m = 1,25 \text{ ml}$);

$$y = 20,25 \text{ ml}$$

10. $[Cu^{2+}] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ ($x = 2,5 \text{ ml}$); $[H_2O_2] = 0,15 \text{ mol/l}$ ($m = 1,87 \text{ ml}$);

$$y = 19,63 \text{ ml}$$

11. $[\text{Cu}^{2+}] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ ($x = 2,5 \text{ ml}$); $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,2 \text{ mol/l}$ ($m = 2,5 \text{ ml}$);

$$y = 19,0 \text{ ml}$$

12. $[\text{Cu}^{2+}] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ ($x = 2,5 \text{ ml}$); $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,25 \text{ mol/l}$ ($m = 3,12 \text{ ml}$);

$$y = 18,38 \text{ ml}$$

În toate cazurile în mediul de reacție se adaugă 1 ml de soluție NH_4OH ($p = 1 \text{ ml}$). pH-ul amestecului de reacție în toate variantele propuse poate fi 9,5; 10,0 sau 10,5.

Datele experimentale și calculate se introduc în tabelul II.78.

III. Determinarea dependenței vitezei de reacție de concentrația catalizatorului. Ordinul de reacție în raport cu $[\text{Cu}^{2+}]_0$. Prin modul descris în p. II se determină $V_{O_2} = f(t)$, $V_m^{O_2} = f(t)$, $v_t^{O_2} = f(t)$ și $v_0^{O_2}$ pentru 4—6 concentrații inițiale diferite de Cu^{2+} (concentrațiile celorlalți componenți se mențin constante în toate experiențele). Pot fi folosite concentrațiile reactanților indicate în variantele 1—6 (p. II). În baza datelor obținute se trasează graficul $v_0^{O_2} = f([\text{Cu}^{2+}])$ și aplicând metoda grafică (vezi figura I.2) și metoda de calcul a lui van't Hoff (expresia (II.20)) se determină ordinul de reacție în raport cu $[\text{Cu}^{2+}]$. Datele obținute și calculate se introduc sub formă de tabel (II.78) și se introduc în tabelul (II.79).

IV. Determinarea dependenței vitezei de reacție de concentrația H_2O_2 . Ordinul de reacție în raport cu $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$. Prin modul descris în p. II se determină $V_{O_2} = f(t)$, $V_m^{O_2} = f(t)$, $v_t^{O_2} = f(t)$ și $v_0^{O_2}$ pentru 4—6 concentrații inițiale diferite de H_2O_2 (concentrațiile celorlalți participanți la reacție se mențin constante). Pot fi utilizate concentrațiile indicate în variantele 7—12 (p. II). În baza datelor obținute se trasează graficul $v_0^{O_2} = f([\text{H}_2\text{O}_2])$. Prin metoda grafică (vezi figura II.2) și prin metoda de calcul a lui van't Hoff (expresia (II.20)) se determină ordinul de reacție în raport cu $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$. Datele experimentale și calculate se prezintă sub formă de tabel (II.78) și se introduc în tabelul II.80.

V. Stabilirea mecanismului de reacție. A. Prin modul descris în p. II se determină volumul de gaz degajat în timpul reacției V_{O_2} (și volumul mediu $V_m^{O_2}$), la anumite concentrații ale reactanților (indicate de profesor) în absența și prezența în mediul de reacție a inhibitorului paranitrozodimetilanilina (acceptor specific de radicali $\cdot\text{OH}$). În acest caz paranitrozodimetilanilina (pndma) se introduce în mediul de reacție până la adăugarea H_2O_2 . Volumul total de amestec de reacție rămâne același, 25 cm^3 . Deci, când se adaugă pndma, în mediul de reacție se introduce un volum corespunzător mai mic de apă bidistilată.

Se studiază influența pndma de trei concentrații diferite în limitele: $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} \geq [\text{pndma}] \geq 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ (concentrațiile se indică de profesor) asupra procesului de degajare a O_2 din sistemul

cercetat. Datele obținute se introduc în tabelul II.81 și se prezintă sub formă grafică $V_m^{O_2} = f(t)$. În baza acestor date se conchide, dacă procesul în sistemul cercetat decurge ca o reacție în lanț (vezi metoda cu inhibitori, pag. 364).

B. Prin modul descris în p. II; V. A. se efectuează reacția de descompunere a peroxidului în prezența pndma ($[pndma] = 1 \times 10^{-4}$ mol/l sau altă concentrație în limita $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} \leq [pndma] \leq 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$). Concentrațiile de reactanți sunt indicate de profesor. În acest caz nu se înregistrează volumul de gaz eliminat, ci se determină (prin metoda spectrofotometrică descrisă în lucrarea D. 1, vezi pag. 363) consumul pndma în timpul reacției. Probele se iau din mediul de reacție cu pipeta gradată la fiecare 2 min (timp de 10 min), se introduc în cuva de 10 mm și se fac citirile spectrofotometrice ($\lambda = 440 \text{ nm}$). Datele obținute ($A = f(t)$) se introduc în tabelul II.82.

În baza datelor experimentale obținute în p. V. A și V. B se conchide asupra formării de radicali \dot{OH} în sistemul cercetat și mecanismul (ion-molecular sau în lanț liniar) ce are loc în sistemul $Cu^{2+} - NH_3 - H_2O_2$.

VI. Compararea ecuației cinetice a vitezei de reacție determinată experimental cu cea obținută în baza schemei (II.23). Ecuația cinetică a vitezei de reacție determinată experimental în formă simplificată poate fi redată prin expresia:

$$v_{0, \text{exp}}^{O_2} = \kappa [Cu(NH_3)_4^{2+}]^{n_1} \cdot [H_2O_2]^{n_2} \quad (II.353)$$

unde: κ — constanta de viteză efectivă; n_1 și n_2 — ordinul de reacție în raport cu $[Cu^{2+}]_0$ și $[H_2O_2]_0$ corespunzător, determinate în mod experimental (vezi p. III și IV).

Ecuația cinetică a vitezei de reacție poate fi obținută și în baza schemei (II.23). În acest caz se admite ca una din etape este determinantă de viteză sau se presupune că concentrația compusului intermediar $[Cu(NH_3)_4 \cdot H_2O_2]^{2+}$ este foarte mică și în timpul reacției rămâne staționară (se poate folosi metoda concentrațiilor staționare).

Comparând rezultatele, se constată o bună concordanță.

VII. Compararea valorilor vitezei de reacție, când procesul este catalizat de ionii de Cu^{2+} și complexii amoniacali de $Cu(II)$. În baza rezultatelor obținute în p. I și II se calculează valorile $v_0^{O_2}$ când procesul de descompunere a H_2O_2 este catalizat de ionii de Cu^{2+} și complexii amoniacali de $Cu(II)$ de aceeași concentrație (se ține cont de faptul că $v_0^{O_2}$ crește proporțional cu concentrația de $[Cu^{2+}]$ sau cu concentrația de complexii amoniacali de Cu^{2+}). Rezultatele obținute se compară. Se dă explicație diferenței de viteză observate.

Evaluarea erorii de măsurare se determină tot așa ca și în lucrarea D.1. (vezi pag. 370).

Tabelul 11.77. Cataliza prin ioni de Cu^{2+}

... ml de soluție CuSO_4 (mol/l), concentrația în mediul de reacție este de ... mol/l;
 ... ml de soluție de H_2O_2 (mol/l), concentrația în mediul de reacție este de ... mol/l;
 $T = \dots \text{K}$.

t, s			
$V_{\text{O}_2}, \text{cm}^3$	1		$v_0^{\text{O}_2} = \dots \text{mol/l} \cdot \text{s}$
	2		
	3		
$V_m^{\text{O}_2}, \text{cm}^3$			
$v_t^{\text{O}_2}, \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}}$			

Se trasează graficele $V_m^{\text{O}_2} = f(t)$, $v_t^{\text{O}_2} = f(t)$

Tabelul 11.78. Cataliza prin complecși amoniacali de cupru(II)

... ml soluție de CuSO_4 (mol/l), concentrația în mediul de reacție este de ... mol/l;
 ... ml soluție de NH_4OH (25%);
 ... ml soluție de H_2O_2 (mol/l), concentrația în mediul de reacție este de ... mol/l;
 $\text{pH} = \dots$
 $T = \dots \text{K}$;

t, s			
$V_{\text{O}_2}, \text{cm}^3$	1		$v_0^{\text{O}_2} = \dots \text{mol/l} \cdot \text{s}$
	2		
	3		
$V_m^{\text{O}_2}, \text{cm}^3$			
$v_t^{\text{O}_2}, \text{mol/l} \cdot \text{s}$			

Se trasează graficele $V_m^{\text{O}_2} = f(t)$; $v_t^{\text{O}_2} = f(t)$.

Tabelul 11.79. Ordinul de reacție în raport cu $[\text{Cu}^{2+}]$

$[\text{Cu}^{2+}]$, mol/l		$n_{\text{graf}} = \dots$ $n_{\text{calc}} = \dots$
$\lg [\text{Cu}^{2+}]$		
$v_0^{\text{O}_2}$, $\frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}}$		
$\lg v_0^{\text{O}_2}$		

Se prezintă graficul $\lg v_0^{\text{O}_2} = f([\text{Cu}^{2+}])$

Tabelul 11.80. Ordinul de reacție în raport cu $[\text{H}_2\text{O}_2]$

$[\text{H}_2\text{O}_2]$, mol/l		$n_{\text{graf}} = \dots$ $n_{\text{calc}} = \dots$
$v_0^{\text{O}_2}$, $\frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}}$		
$\lg [\text{H}_2\text{O}_2]$		
$\lg v_0^{\text{O}_2}$		

Se trasează graficul $\lg v_0^{\text{O}_2} = f(\lg([\text{H}_2\text{O}_2]))$.

Tabelul 11.81. Influența pndma

... ml soluție de CuSO_4 (... mol/l); concentrația în mediul de reacție este de ... mol/l;
 ... ml soluție de H_2O_2 (... mol/l); concentrația în mediul de reacție este de ... mol/l;
 ... ml soluție de NH_4OH (25%);
 pH=...
 ... ml soluție de pndma (... mol/l); concentrația în mediul de reacție este de ... mol/l.
 T=... K.

t , s		
v^{O_2} , cm^3	1	
fără	2	
pndma	3	

$V_m^{O_2}$		
$V^{O_2}, \text{ cm}^3$	1	
în prezența	2	
pndma	3	
$V_m^{O_2}$		

Se trasează graficul $V_m^{O_2} = f(t)$, ambele curbe cinetice se prezintă în același grafic.

Tabelul 11.82. Consumul pndma în decursul reacției
(concentrațiile sistemului reactant vezi tabelul 11.81)

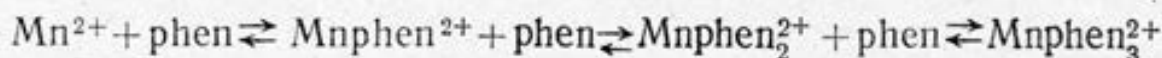
$t, \text{ s}$	
A	
pndma, mol/l	

Lucrarea 4

Determinarea compoziției catalizatorului în sistemul $\text{Mn(II)} - \text{o-fenantrolină} - \text{H}_2\text{O}_2$

Scopul lucrării: determinarea vitezei de reacție la descompunerea peroxidului de hidrogen și a ordinului de reacție în raport cu concentrația catalizatorului în sistemul $\text{Mn(II)} - \text{o-fenantrolină} - \text{H}_2\text{O}_2$, stabilirea dependenței vitezei de reacție de concentrația fenantrolinei (de raportul $\frac{[\text{phen}]_0}{[\text{Mn}^{2+}]_0} = \beta$) și determinarea compoziției catalizatorului.

Soluțiile apoase de MnCl_2 (ionii de Mn^{2+}) și de o-fenantrolină (phen) luate aparte nu catalizează procesul de descompunere a peroxidului de hidrogen. Amestecul acestor substanțe, în anumite cantități ($[\text{Mn}^{2+}]_0 > 1 \cdot 10^{-4}$ mol/l, $0,5 \leq \frac{[\text{phen}]_0}{[\text{Mn}^{2+}]_0} = \beta \leq 8$), în mediul neutru ($7,0 < \text{pH} < 8,0$), datorită formării compuşilor complecși:



catalizează eficient descompunerea H_2O_2 (din mediul de reacție se degajă oxigen). Pentru studiul cinetic poate fi aplicată metoda volumetrică descrisă în lucrarea D.1 (vezi pag. 361). Este cunoscut că numai unul din complecșii manganului cu fenantrolina și anume Mnphen_2^{2+} aduce contribuția principală la cataliza procesului cercetat. Modul de stabilire a compoziției complexului cu activitatea catalitică în astfel de procese este descris în continuare.

Descompunerea H_2O_2 în sistemul $\text{Mn(II)}-\text{o-fenantrolină}-\text{H}_2\text{O}_2$ decurge ca o reacție în lanț liniar. Schema acestui proces este prezentată mai sus (vezi ecuația (II.10), pag. 267).

Modul de lucru și de stabilire a compoziției complexului cu activitate catalitică în sistemul de tipul $\text{Me}^{n+}-\text{ligand}-\text{H}_2\text{O}_2$

Principiul uneia din metodele existente este descris în continuare: se compară valorile vitezei de reacție (determinate experimental) și fracțiunea complecșilor care se formează în mediul de reacție (se calculează prin modul de lucru descris mai jos), pentru diferite valori ale lui β . Dacă rezultatele indică o corelație între variația vitezei de reacție și valorile α ale unuia dintre complecși în funcție de β , atunci se poate conchide că complexul catalizează procesul studiat (sau aduce contribuția principală la cataliza reacției cercetate)*. Frațiunea complexului se determină prin expresia

$$\alpha_m = \frac{[\text{MeL}_m^{n+}]}{[\text{Me}^{n+}]_0} = \frac{K_m[\text{L}]^m}{1 + \sum_{i=1}^m K_i[\text{L}]^i} \quad (\text{II.354})$$

unde: K_m — constanta generală de stabilitate a complexului cu compoziția MeL_m^{n+} ; $[\text{MeL}_m^{n+}]$ — concentrația acestui complex; $[\text{Me}^{n+}]_0$ — concentrația generală de ioni Me^{n+} ; $[\text{L}]$ — concentrația de echilibru a ligandului.

Valorile $[\text{L}]$, când în sistem se formează numai trei compuşii complecși, se calculează prin ecuația

$$\bar{n} = \frac{[\text{L}]_0 - [\text{L}]}{[\text{Me}^{n+}]_0} = \frac{K_1[\text{L}] + 2K_1K_2[\text{L}]^2 + 3K_1K_2K_3[\text{L}]^3}{1 + K_1[\text{L}] + K_1K_2[\text{L}]^2 + K_1K_2K_3[\text{L}]^3} \quad (\text{II.355})$$

* Această metodă se folosește, de obicei, când numai unul din complecșii care se formează în mediul de reacție catalizează procesul de descompunere a peroxidului.

unde: \bar{n} — funcția de formare; $[L]_0$ — concentrația totală de ligand; K_1 , K_2 și K_3 — constantele de stabilitate ale complexilor.

Pentru valorile date pentru $[L]_0$ și $[Me^{n+}]_0$, concentrația L se alege în așa mod, încât valoarea \bar{n} calculată utilizând partea stângă a ecuației (II.355) să nu difere cu mai mult de 1,5—3% de cea calculată prin partea dreaptă a aceleiași ecuații. Valorile $[L]$, determinate în acest mod, se folosesc pentru calcularea valorilor α_m (cu ecuația (II.354)).

Pentru determinarea $[L]$ și, corespunzător, a fracțiunilor de complexi α_1 , α_2 , α_3 pot fi utilizate programe speciale la calculator.

Modul de lucru

Utilajul și reactivii: instalație pentru studiul cinetic prin metoda volumetrică (figura (II.41)); cronometru; soluție de complexi de mangan(II) cu o-fenantrolină; soluție tampon; H_2O_2 (2,0 mol/l).

Prepararea soluției tampon (pH=7,09 sau 7,36). Pentru prepararea 1 l soluție tampon de pH=7,09 se iau (la balanța analitică) 11,66 g H_3BO_3 și 1,15 g $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, se dizolvă în apă bidistilată într-un balon cotat de 1 l (până la cotă). Pentru prepararea 1 l de soluție tampon de pH=7,36 sunt necesare 11,16 g H_3BO_3 și 1,91 g $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$.

Prepararea soluției de complexi (catalizator). Se calculează cantitățile de $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ și o-fenantrolină necesare pentru prepararea 100 ml soluție de catalizator de concentrația $6,25 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Deci, concentrație de phen sunt necesare 0,2475 g de o-fenantrolină (se cântăresc cu precizie 0,1237 g de $MnCl_2 \cdot 4H_2O$). Concentrația fenantrolinei (ligandului) se calculează pornind de la valoarea β ne-

cesară în reacție. De exemplu, când $\beta = 2 \left(\frac{[phen]}{[Mn^{2+}]} = 2 \right)$, $[phen]_0 = 2[Mn^{2+}]_0$.

În cazul cercetat $[phen]_0 = 12,5 \cdot 10^{-3}$ mol/l (deoarece $[Mn^{2+}]_0 = 6,25 \cdot 10^{-3}$ mol/l). Pentru prepararea 100 ml soluție cu astfel de concentrație de phen sunt necesare 0,2475 g de o-fenantrolină (se folosește balanța analitică). Cantitățile cântărite de $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ și o-fenantrolină se transferă cantitativ într-un balon cotat de 100 ml prin folosirea soluției tampon (de pH=7,09 sau 7,36). Când toată fenantrolina se dizolvă, catalizatorul se consideră pregătit pentru efectuarea studiului cinetic.

I. Determinarea vitezei de reacție. În vasul de reacție termostatat (vezi figura II.41) se introduc volumele calculate de soluție de catalizator (x , ml) și de soluție tampon (y , ml). Apoi se pun în funcțiune termostatul (temperatura este indicată de profesor, $293 < T, K < 303$) și agitatorul magnetic. Peste 8—10 min, necesare pentru termostatarea amestecului de reacție, se adaugă volumul calculat de peroxid de hidrogen (m , ml). Acest moment se consideră începutul reacției. Deci concomitent se pune în funcțiune crono-

metrul, repede se astupă orificiul vasului de reacție și se încep măsurătorile volumului de gaz eliminat (modul de lucru la folosirea metodei volumetrice este descris în lucrarea D.1; vezi pag. 361). Se ține cont de faptul că volumul total de amestec de reacție este de 25 cm^3 ($V_r = 25 \text{ cm}^3$). Deci $x + y + m = 25 \text{ ml}$. Măsurătorile volumului de gaz degajat V_{O_2} se efectuează la fiecare 15 s în decurs de 4—5 min. Fiecare experiență se repetă de 3 ori, după care se calculează volumul mediu de gaz eliminat după fiecare interval de timp $V_{O_2}^m$.

În baza datelor obținute se trasează graficul $V_{O_2}^m = f(t)$. Viteza de reacție $v_t^{O_2}$ se calculează prin expresia (II.339).

Din graficul $v_t^{O_2} = f(t)$, prin extrapolarea dreptei obținute la ordonată (analogic ca și în lucrarea D.1), se determină viteza inițială de reacție $v_0^{O_2}$ ($v_0^{O_2} = v_t^{O_2}$, când $t \rightarrow 0$).

Datele experimentale și calculate se introduc în tabelul II.83.

Variantele posibile de concentrații ale reactanților:

1. $[Mn^{2+}] = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ($x = 4 \text{ ml}$); $\beta = 1$; $pH = 7,09$ sau $7,36$; $y = 19,75 \text{ ml}$; $[H_2O_2] = 0,1 \text{ mol/l}$ ($m = 1,25 \text{ ml}$)
2. $[Mn^{2+}] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ($x = 8 \text{ ml}$); $\beta = 1$; $pH = 7,09$ sau $7,36$; $y = 15,75 \text{ ml}$; $[H_2O_2] = 0,1 \text{ mol/l}$ ($m = 1,25 \text{ ml}$)

Pot fi realizate și alte variante în care concentrațiile se modifică în limitele $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} < [Mn^{2+}] < 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$; $0,05 \text{ mol/l} < [H_2O_2] < 0,25 \text{ mol/l}$; $0,5 < \beta < 8$.

La efectuarea lucrării concentrațiile reactanților se indică de profesor.

II. Determinarea dependenței vitezei de reacție de concentrația catalizatorului. Ordinul de reacție în raport cu concentrația catalizatorului. Prin modul descris în p. I se determină $V_{O_2}^m = f(t)$, $V_{O_2}^m = f(t)$, $v_t^{O_2} = f(t)$ și $v_0^{O_2}$ pentru diferite concentrații ale catalizatorului:

1. $10^3 \cdot [Mn^{2+}] \text{ mol/l}$: 1,0; 1,5; 2,0; 2,5;
 $\beta = 1$; $[H_2O_2] = 0,1 \text{ mol/l}$; $pH = 7,09$
2. $10^3 \cdot [Mn^{2+}] \text{ mol/l}$: 1,0; 1,5; 2,0; 2,5;
 $\beta = 2$; $[H_2O_2] = 0,1 \text{ mol/l}$; $pH = 7,09$
3. $10^3 \cdot [Mn^{2+}] \text{ mol/l}$: 1,0; 1,5; 2,0; 2,5;
 $\beta = 3$; $[H_2O_2] = 0,1 \text{ mol/l}$; $pH = 7,09$
4. $10^3 \cdot [Mn^{2+}] \text{ mol/l}$: 1,0; 1,5; 2,0; 2,5;
 $\beta = 2$; $[H_2O_2] = 0,15 \text{ mol/l}$; $pH = 7,09$
5. $10^3 \cdot [Mn^{2+}] \text{ mol/l}$: 1,0; 1,5; 2,0; 2,5;
 $\beta = 2$, $[H_2O_2] = 0,2 \text{ mol/l}$; $pH = 7,09$

Variantele VI—X pot conține aceleași concentrații de reactanți, iar pH -ul mediului de reacție este de 7,36 (se folosește soluția tampon de $pH = 7,36$).

În baza datelor obținute se determină ordinul de reacție în raport cu concentrația catalizatorului (prin metoda grafică, folosind

dependența $\lg v_0^{O_2} = f(\lg [Mn^{2+}])$, vezi figura II.2, sau prin metoda de calcul a lui van't Hoff, folosind expresia (II.20).

Datele experimentale și calculate se prezintă grafic: $V_m^{O_2} = f(t)$; $v_t^{O_2} = f(t)$; $v_0^{O_2} = f([Mn^{2+}]_0)$; $\lg v_0^{O_2} = f(\lg [Mn^{2+}]_0)$ și sub formă de tabel (II.83) și se introduc în tabelul II.84.

III. Determinarea dependenței vitezei de reacție de concentrația o-fenantrolinei (sau de $\beta = \frac{[phen]_0}{[Mn^{2+}]_0}$). Prin modul descris în p. I se determină $V^{O_2} = f(t)$, $V_m^{O_2} = f(t)$, $v_t^{O_2} = f(t)$ și $v_0^{O_2}$ pentru valorile $\beta = 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0; 6,0; 8,0$, când concentrațiile reactanților sunt constante, egale cu cele indicate în una din următoarele variante:

Varianta	$10^3 [Mn^{2+}]$, mol/l	$[H_2O_2]$, mol/l	pH
1	1,0	0,10	7,09
2	1,0	0,15	7,09
3	1,0	0,20	7,09
4	1,5	0,10	7,09
5	1,5	0,15	7,09
6	1,5	0,20	7,09
7	2,0	0,10	7,09
8	2,0	0,15	7,09
9	2,0	0,20	7,09
10—18	Aceleași concentrații corespunzătoare variantelor 1—9		

Datele obținute se prezintă sub formă de tabel (II.83), sub formă grafică: $V_m^{O_2} = f(t)$; $v_t^{O_2} = f(t)$; $v_0^{O_2} = f(\beta)$ și se introduc în tabelul II.85.

IV. Calculul fracțiunii α_m de complecși $Mnphen^{2+} (\alpha_1)$; $Mnphen_2^{2+} (\alpha_2)$ și $Mnphen_3^{2+} (\alpha_3)$ în funcție de β . Pentru calculul valorilor α_m se folosește metoda descrisă mai sus (vezi pag. 391). În cazul cercetat:

$$\alpha_m = \frac{[Mnphen_m^{2+}]}{[Mn^{2+}]_0} = \frac{K_m [L]^m}{1 + \sum_{m=1}^3 K_m [L]^m} \quad (II.356)$$

($[L]$ este concentrația phen de echilibru):

$$\bar{n} = \frac{[L]_0 - [L]}{[Mn^{2+}]_0} = \frac{K_1 [L] + 2K_1 K_2 [L]^2 + 3K_1 K_2 K_3 [L]^3}{1 + K_1 [L] + K_1 K_2 [L]^2 + K_1 K_2 K_3 [L]^3} \quad (II.357)$$

($[L]_0$ este concentrația inițială a phen; $K_1 = 1,26 \cdot 10^4$; $K_2 = 1,6 \times 10^3$; $K_3 = 1,25 \cdot 10^3$).

Se calculează valorile $[L]$ și $\alpha_m (\alpha_1; \alpha_2; \alpha_3)$, când $\beta = 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0; 6,0$ și $8,0$ ($[Mn^{2+}]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ mol/l sau $2 \cdot 10^{-3}$ mol/l).

Rezultatele obținute se prezintă în tabelul II.86. Aceste date se compară (sub formă grafică) cu valorile $v_2^{O_2}$ pentru aceleași β și se conchide asupra compoziției catalizatorului în sistemul Mn(II)—o-fenantrolină—H₂O₂.

Evaluarea erorii de măsurare se efectuează tot așa ca și în lucrarea D. 1.

Forma de prezentare a rezultatelor

Tabelul II.83. Viteza de reacție

... ml soluție de catalizator (concentrația în mediul de reacție este de ... mol/l);
 ... ml soluție de H₂O₂ (concentrația în mediul de reacție este de ... mol/l);
 $\beta = \dots$
 $pH = \dots$
 $T = \dots K$.

t, s		$v_0^{O_2} = \text{mol/l} \cdot s$
V^{O_2}, cm^3	1	
	2	
	3	
$V_m^{O_2}, \text{cm}^3$		
$v_t^{O_2} \text{ mol/l} \cdot s$		

Se trasează graficele $V_m^{O_2} = f(t)$; $v_t^{O_2} = f(t)$.

Tabelul II.84. Ordinul de reacție în raport cu $[Mn^{2+}]_0$
 (concentrația catalizatorului)

$pH = \dots$
 $\beta = \dots$
 $[H_2O_2]_0 = \dots \text{ mol/l}$;
 $T = \dots K$.

$[Mn^{2+}]_0, \text{mol/l}$	$n_{\text{graf}} = \dots$ $n_{\text{calc}} = \dots$
$\lg [Mn^{2+}]_0$	
$v_0^{O_2}, \text{mol/l} \cdot s$	
$\lg v_0^{O_2}$	

Se trasează graficele $v_0^{O_2} = f([Mn^{2+}]_0)$; $\lg v_0^{O_2} = f(\lg [Mn^{2+}]_0)$.

Tabelul 11.85. Viteza de reacție la diferite valori β

$[\text{Mn}^{2+}] = \dots \text{ mol/l};$

$[\text{H}_2\text{O}_2] = \dots \text{ mol/l};$

$\text{pH} = \dots$

$T = \dots \text{ K}.$

$\beta = \frac{[\text{phen}]_0}{[\text{Mn}^{2+}]_0}$	
$v_0^{\text{O}_2}, \text{ mol/l}\cdot\text{s}$	

Se trasează graficele $v_0^{\text{O}_2} = f(\beta)$

Tabelul 11.86. Cota α_m a complexilor la diferite valori β

$[\text{Mn}^{2+}] = \dots \text{ mol/l}.$

β	
α_1	
α_2	
α_3	

Se trasează graficul $\alpha_m = f(\beta)$

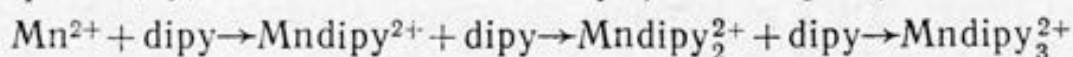
Compoziția catalizatorului este de...

Lucrarea 5

Determinarea compoziției catalizatorului în sistemul $\text{Mn(II)} - \alpha, \alpha' \text{-dipiridil} - \text{H}_2\text{O}_2$

Scopul lucrării: determinarea vitezei de reacție la descompunerea peroxidului de hidrogen în sistemul $\text{Mn(II)} - \alpha, \alpha' \text{-dipiridil} - \text{H}_2\text{O}_2$ și a ordinului de reacție în raport cu concentrația catalizatorului; stabilirea dependenței vitezei de reacție de concentrația $\alpha, \alpha' \text{-dipiridilului}$ (de raportul $\frac{[\text{dipy}]_0}{[\text{Mn}^{2+}]_0} = \beta$) și determinarea compoziției catalizatorului.

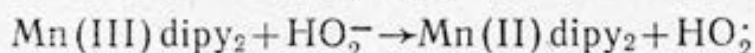
Soluțiile apoase de MnCl_2 (ionii de Mn^{2+}) și de α, α' -dipiridil (dipy), luate aparte, nu catalizează procesul de descompunere a peroxidului de hidrogen. Amestecul acestor substanțe, în anumite cantități ($[\text{Mn}^{2+}] > 1 \cdot 10^{-4}$ mol/l, $2 < \frac{[\text{dipy}]_0}{[\text{Mn}^{2+}]_0} = \beta \leq 16$), în mediul neutru ($7,0 < \text{pH} < 8,0$), datorită formării compușilor complecși:



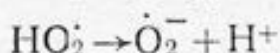
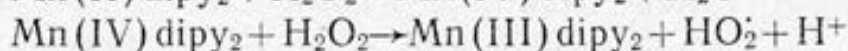
catalizează eficient descompunerea H_2O_2 (din mediul de reacție se elimină oxigen). Pentru studiul cinetic al acestui proces poate fi folosită metoda volumetrică descrisă în lucrarea D.1 (vezi pag. 361). Este cunoscut că numai unul din complecșii manganului cu α, α' -dipiridilul, și anume Mndipy_2^{2+} , aduce contribuția principală la cataliza procesului cercetat. Modul de stabilire a compoziției complexului cu activitate catalitică în astfel de procese este descris în lucrarea D.4 (vezi pag. 391).

Descompunerea H_2O_2 în sistemul $\text{Mn(II)}-\text{dipy}-\text{H}_2\text{O}_2$ decurge ca o reacție în lanț liniar, schema căreia poate fi prezentată astfel:

Inițierea:



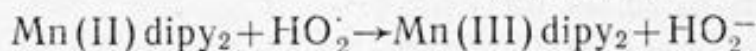
Propagarea:



Schema (II.24)



Terminarea:



Modul de lucru

Utilajul și reactivii: instalație pentru studiul cinetic prin metoda volumetrică (figura II.41); cronometrul; soluție de catalizator (de complecși de mangan(II) cu α, α' -dipiridilul), soluție tampon, H_2O_2 (2,0 mol/l).

Soluțiile tampon se prepară ca în lucrarea 4 (vezi pag. 392).

Prepararea soluției de catalizator. Se calculează cantitățile de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ și α, α' -dipiridil necesare pentru prepararea a 100 ml soluție de catalizator de concentrația $3,125 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Deci, concentrația $[\text{Mn}^{2+}]_0$ ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) este de $3,125 \cdot 10^{-3}$ mol/l (se cântărește cu precizie 0,0619 g de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Concentrația α, α' -dipiridilului se calculează pornind de la valoarea β necesară reacției. De exemplu, când $\beta = 2$ ($[\text{dipy}]_0 / [\text{Mn}^{2+}]_0 = 2$), $[\text{dipy}]_0 = 2 [\text{Mn}^{2+}]_0$. În cazul cercetat $[\text{dipy}]_0 = 6,25 \cdot 10^{-3}$ mol/l (deoarece $[\text{Mn}^{2+}]_0 = 3,125 \cdot 10^{-3}$ mol/l). Pentru prepararea a 100 ml soluție de asemenea concentrație de dipy, sunt necesare, 0,0976 g de α, α' -dipiri-

dil (se folosește balanța analitică). Cantitățile cântărite de $\text{MnCl}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ și α , α' -dipiridil se transferă cantitativ într-un balon cotat de 100 ml prin folosirea soluției tampon (de $\text{pH}=7,09$ sau $7,36$). Când tot α , α' -dipiridilul se dizolvă, catalizatorul se consideră pregătit pentru efectuarea studiului.

I. Determinarea vitezei de reacție. În vasul de reacție termostatat (vezi figura II.41) se introduc volumele calculate de soluție de catalizator (x , ml) și de soluție tampon (y , ml). Apoi se pun în funcțiune termostatul (temperatura este indicată de profesor, $293\text{ K} < T < 303\text{ K}$) și agitatorul magnetic. Peste 8—10 min, necesare pentru termostatarea amestecului de reacție, se adaugă volumul calculat de peroxid de hidrogen (m , ml). Acest moment se consideră începutul reacției. Deci, concomitent se pune în funcțiune cronometrul, repede se închide orificiul vasului de reacție și se încep măsurătorile volumului de gaz eliminat (modul de lucru la folosirea metodei volumetrice este descris în lucrarea D.1, vezi pag. 361). Se ține cont de faptul că volumul total de amestec de reacție $V_r = 25\text{ cm}^3$. Deci, $x + y + m = 25\text{ ml}$. Măsurătorile volumului de gaz eliminat se efectuează la fiecare 15 s în decurs de 4—5 min. Fiecare experiență se repetă de 3 ori, după care se calculează volumul mediu de gaz $V_m^{\text{O}_2}$ degajat după fiecare interval de timp.

În baza datelor obținute se trasează graficul $V_m^{\text{O}_2} = f(t)$. Viteza de reacție $v_t^{\text{O}_2}$ se calculează prin expresia (II.339). Din graficul $v_t^{\text{O}_2} = f(t)$, prin extrapolarea dreptei obținute către axa ordonatei (analog ca în lucrarea D.1), se determină viteza inițială de reacție $v_0^{\text{O}_2}$ ($v_0^{\text{O}_2} = v_t^{\text{O}_2}$, când $t \rightarrow 0$).

Datele experimentale și calculate se introduc în tabelul II.87.

Variantele posibile de concentrații ale reactanților:

1. $[\text{Mn}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-4}\text{ mol/l}$ ($x = 4\text{ ml}$); $\beta = 4$;
 $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,1\text{ mol/l}$ ($m = 1,25\text{ ml}^*$); $y = 19,75\text{ ml}$;
 $\text{pH} = 7,09$ sau $7,36$
2. $[\text{Mn}^{2+}] = 1 \cdot 10^{-3}\text{ mol/l}$ ($x = 8\text{ ml}$); $\beta = 4$;
 $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,1\text{ mol/l}$ ($m = 1,25\text{ ml}$)*; $y = 15,75\text{ ml}$;
 $\text{pH} = 7,09$ sau $7,36$

Pot fi alcătuite și multe alte variante în care concentrațiile de reactanți se schimbă în limitele:

$2,5 \cdot 10^{-4}\text{ mol/l} < [\text{Mn}^{2+}] < 1 \cdot 10^{-3}\text{ mol/l}$; $0,05\text{ mol/l} < [\text{H}_2\text{O}_2] < 0,25\text{ mol/l}$; $2 \leq \beta \leq 16$

La efectuarea lucrării concentrațiile de reactanți se indică de profesor.

II. Determinarea dependenței vitezei de reacție de concentrația catalizatorului, ordinul de reacție în raport cu concentrația catalizatorului. Prin modul descris în p. I se determină $V_m^{\text{O}_2}$, $v_t^{\text{O}_2}$ și $v_0^{\text{O}_2}$ pentru diferite concentrații de catalizator:**

* Când concentrația inițială de H_2O_2 este de 2 mol/l .

** Se folosește unul din variantele propuse (indicat de profesor).

1. $10^4 \cdot [\text{Mn}^{2+}]$, mol/l: 10,0; 7,5; 5,0; 2,5;
 $\beta=4$; $[\text{H}_2\text{O}_2]=0,1$ mol/l; $\text{pH}=7,09$
2. $10^4 \cdot [\text{Mn}^{2+}]$, mol/l: 10,0; 7,5; 5,0; 2,5;
 $\beta=8$; $[\text{H}_2\text{O}_2]=0,15$ mol/l; $\text{pH}=7,09$
3. $10^4 \cdot [\text{Mn}^{2+}]$, mol/l: 10,0; 7,5; 5,0; 2,5;
 $\beta=8$; $[\text{H}_2\text{O}_2]=0,15$ mol/l; $\text{pH}=7,09$
4. $10^4 \cdot [\text{Mn}^{2+}]$, mol/l: 8,0; 6,0; 4,0; 2,0;
 $\beta=8$; $[\text{H}_2\text{O}_2]=0,20$ mol/l; $\text{pH}=7,09$
5. $10^4 \cdot [\text{Mn}^{2+}]$, mol/l: 8,0; 6,0; 4,0; 2,0;
 $\beta=8$; $[\text{H}_2\text{O}_2]=0,1$ mol/l; $\text{pH}=7,36^*$

În baza datelor obținute se determină ordinul de reacție în raport cu concentrația catalizatorului (prin metoda grafică, utilizând dependența $\lg v_0^{\text{O}_2} = f(\lg [\text{Mn}^{2+}]_0)$, vezi fig. II.2, sau prin metoda de calcul a lui van't Hoff, folosind expresia (II.20)).

Datele experimentale și calculate se prezintă sub formă de tabel (II.87), sub formă grafică: $V_m^{\text{O}_2} = f(t)$; $v_t^{\text{O}_2} = f(t)$; $v_0^{\text{O}_2} = f([\text{Mn}^{2+}]_0)$; $\lg v_0^{\text{O}_2} = f(\lg [\text{Mn}^{2+}]_0)$, și se introduc în tabelul II.86.

III. Determinarea dependenței vitezei de reacție de concentrația α , α' -dipiridilului (sau de $\beta = [\text{dipy}]_0 / [\text{Mn}^{2+}]_0$). Prin modul descris în p. I se determină $V_m^{\text{O}_2} = f(t)$, $v_t^{\text{O}_2} = f(t)$ și $v_0^{\text{O}_2}$ pentru valorile $\beta = 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0; 12,0; 16,0$, când concentrațiile de reactanți sunt constante, egale cu cele indicate în una din următoarele variante:

Varianta	$10^4 \cdot [\text{Mn}^{2+}]$, mol/l	$[\text{H}_2\text{O}_2]$, mol/l	pH
1	4	0,10	7,09
2	4	0,15	7,09
3	4	0,20	7,09
4	5	0,10	7,09
5	5	0,15	7,09
6	5	0,20	7,09
7	6	0,10	7,09
8	6	0,15	7,09
9	6	0,20	7,09
10—18	Concentrațiile corespunzătoare variantelor 1—9		7,36

Datele obținute și calculate se prezintă sub formă de tabel (II.87), sub formă grafică: $V_m^{\text{O}_2} = f(t)$; $v_t^{\text{O}_2} = f(t)$; $v_0^{\text{O}_2} = f(\beta)$ și se introduc în tabelul (II.89).

IV. Calculul fracțiunii (α_m) de complecși Mndipy^{2+} (α_1), Mndipy_2^{2+} (α_2) și Mndipy_3^{2+} (α_3) în funcție de β . Pentru calculul valorilor

* Pentru prepararea 1 l de soluție tampon de $\text{pH}=7,36$ se iau 11,16 g H_3BO_3 și 1,91 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$.

α_m se folosește metoda descrisă în lucrarea D.4 (vezi pag. 391).
În cazul cercetat:

$$\alpha_m = \frac{[\text{Mndipy}_m^{2+}]}{[\text{Mn}^{2+}]_0} = \frac{K_m[\text{L}]^m}{1 + K_m[\text{L}]^m} \quad (\text{II.358})$$

([L] este concentrația dipy de echilibru, $m=3$);

$$\frac{\bar{n}}{n} = \frac{[\text{L}]_0 - [\text{L}]}{[\text{Mn}^{2+}]_0} = \frac{K_1[\text{L}] + 2K_1K_2[\text{L}]^2 + 3K_1K_2K_3[\text{L}]^3}{1 + K_1[\text{L}] + K_1K_2[\text{L}]^2 + K_1K_2K_3[\text{L}]^3} \quad (\text{II.359})$$

([L]₀ este concentrația inițială de dipy: $K_1=350$; $K_2=80$; $K_3=28$).
Se calculează valorile [L] și α_m (α_1 , α_2 , α_3), când $\beta=2,0$; $4,0$; $6,0$; $8,0$; $10,0$; $12,0$ și $16,0$, iar $[\text{Mn}^{2+}]_0=5 \cdot 10^{-4}$ mol/l sau $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l.

Rezultatele obținute se prezintă în tabelul II.90. Aceste date se compară (sub forma grafică) cu valorile $v_0^{\text{O}_2}$ pentru același β și se conchide asupra compoziției catalizatorului în sistemul Mn(II)— α , α' -dipiridil— H_2O_2 .

Evaluarea erorii de măsurare se determină ca în lucrarea D.1:

$$\begin{aligned} & \frac{\Delta K_m}{K_m} = \frac{\Delta t}{t} + \\ & + \frac{\Delta R(1/R_x^t - 1/R_x^0)}{(1/R_x^\infty - 1/R_x^0)(1/R_x^\infty - 1/R_x^t) 2,303 \lg \left\{ \frac{(1/R_x^\infty - 1/R_x^0)}{(1/R_x^\infty - 1/R_x^t)} \right\}} \cdot \frac{1}{(R_x^\infty)^2} + \\ & + \frac{\Delta R}{(1/R_x^\infty - 1/R_x^0)(R_x^0)^2 2,303 \lg \left\{ \frac{(1/R_x^\infty - 1/R_x^0)}{(1/R_x^\infty - 1/R_x^t)} \right\}} + \\ & + \frac{\Delta R}{(1/R_x^\infty - 1/R_x^t)(R_x^t)^2 2,303 \lg \left\{ \frac{(1/R_x^\infty - 1/R_x^0)}{(1/R_x^\infty - 1/R_x^t)} \right\}} \end{aligned}$$

Forma de prezentare a rezultatelor

Tabelul II.87. Viteza de reacție

... ml soluție de catalizator (concentrația în mediul de reacție este de ... mol/l);
... ml soluție de H_2O_2 (concentrația în mediul de reacție este de ... mol/l);
... ml soluție de H_2O_2 ;
 $\beta = \dots$
 $\text{pH} = \dots$
 $T = \dots \text{K}$.

t, s	
$V^{\text{O}_2}, \text{cm}^3$	1

	2	
	3	
$V_m^{O_2}$, cm ³		
$v_t^{O_2}$, mol/l·s		

Se trasează graficele: $V_m^{O_2} = f(t)$; $v_t^{O_2} = f(t)$.

Tabelul 11.88. Ordinul de reacție în raport cu $[Mn^{2+}]_0$ (concentrația catalizatorului)

pH = ...
 $\beta = \dots$
 $[H_2O_2] = \dots$ mol/l;
 $T = \dots$ K.

$[Mn^{2+}]_0$, mol/l		
$\lg [Mn^{2+}]_0$		$n_{\text{graf}} = \dots$
$v_0^{O_2}$, mol/l·s		$n_{\text{calc}} = \dots$
$\lg v_0^{O_2}$		

Se trasează graficele $v_0^{O_2} = f([Mn^{2+}]_0)$; $\lg v_0^{O_2} = f(\lg [Mn^{2+}]_0)$.

Tabelul 11.89. Viteza de reacție la diferite valori β

$[Mn^{2+}]_0 = \dots$ mol/l;
 $[H_2O_2] = \dots$ mol/l;
pH = ...
 $T = \dots$ K.

$\beta = \frac{[dipy]_0}{[Mn^{2+}]_0}$	
$v_0^{O_2}$, mol/l·s	

Se trasează graficul $v_0^{O_2} = f(\beta)$.

Tabelul II.90. Frațiunea α_m a compușilor complecși la diferite valori β
 $[\text{Mn}^{2+}]_0 = \dots \text{ mol/l}$.

β	
α_1	
α_2	
α_3	

Se trasează graficul $\alpha_m = f(\beta)$.
 Componenta catalizatorului este de ...

Lucrarea 6

Descompunerea catalitică a peroxidului de hidrogen prin complecșii de nichel(II) cu monoetanolamină

Scopul lucrării: studierea proprietăților catalitice ale
 compușilor complecși de nichel cu mono-
 etanolamină, cineticii reacției, stabilirea
 mecanismului procesului de descompu-
 nere catalitică a peroxidului în sistemul
 $\text{Ni}^{2+} - \text{MEA} - \text{H}_2\text{O}_2$.

Complecșii de nichel(II) cu monoetanolamină (MEA) sunt ca-
 talizatori efectivi ai procesului de descompunere a peroxidului de
 hidrogen în mediu bazic. Descompunerea H_2O_2 în sistemul $\text{Ni}^{2+} -$
 $-\text{MEA} - \text{H}_2\text{O}_2$ decurge ca un proces cu mecanism ion-molecular
 (vezi schema (II-8)). În decursul reacției peroxidul de hidrogen se
 descompune cu eliminare de oxigen. Deci, la studierea cineticii ace-
 stui proces poate fi utilizată metoda volumetrică, descrisă în lucra-
 rea D.1 (vezi pag. 361).

Modul de lucru

Utilajul și reactivii: instalație pentru studierea cine-
 ticii reacțiilor prin metoda volumetrică (figura II.41), cronometru,
 fotocolorimetru; soluții de: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ sau de altă sare de nichel(II)
 (0,1 mol/l); MEA (14 mol/l); H_2O_2 (8,0 mol/l) și soluție tampon
 (pH=9,6 sau 10,0)*.

* Pentru prepararea soluției tampon este nevoie de 1 l de soluție, care con-
 ține 19,069 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — soluția A și 250 ml de soluție de NaOH
 (0,1 mol/l) — soluția B.

I. Determinarea vitezei de reacție. În vasul de reacție termostatat (figura II.41) se introduc succesiv cantitățile calculate de soluție tampon (y , ml), monoetanolamină (z , ml) și de sare de Ni^{2+} (x , ml). Apoi se pun în funcțiune termostatul (temperatura este indicată de profesor, $239 \leq T, \text{K} \leq 303$) și agitatorul magnetic. Peste 8—10 min, necesare pentru termostatarea amestecului de reacție, se adaugă volumul calculat soluție de H_2O_2 (m , ml). Acest moment se consideră începutul reacției. Concomitent se pune în funcțiune cronometrul, repede se închide vasul de reacție și se încep măsurătorile volumului de gaz (oxigen) eliminat. Modul de lucru la folosirea metodei volumetrice este descris în lucrarea D.1 (vezi pag. 361). Se ține cont de faptul că volumul total al amestecului de reacție $V_r = 25 \text{ cm}^3$. Deci $x + y + z + m = 25 \text{ ml}^*$. Măsurătorile volumului de gaz eliminat se efectuează la fiecare 30 s în decurs de 5 min. Fiecare experiență se repetă de 3 ori. În baza datelor obținute se calculează volumul mediu de gaz eliminat la fiecare interval de timp $V_m^{\text{O}_2}$. Aceste date se prezintă sub formă grafică: $V_m^{\text{O}_2} = f(t)$. Viteza de reacție $v_t^{\text{O}_2}$ se determină prin expresia (II.339). Din graficul $v_t^{\text{O}_2} = f(t)$, prin extrapolarea dreptei obținute la ordonată (tot așa ca și în lucrarea D.1), se evaluează viteza inițială de reacție $v_0^{\text{O}_2}$ ($v_0^{\text{O}_2} = v_t^{\text{O}_2}$, când $t \rightarrow 0$).

Datele experimentale și calculate se introduc în tabelul II.91.

Variantele posibile ale concentrației reactanților și condițiile de efectuare a studiului pot fi:

Varianta**	$[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]$, mol/l	$[\text{MEA}]$, mol/l	$[\text{H}_2\text{O}_2]$, mol/l	pH***	T , K
1	$4 \cdot 10^{-3}$	0,9	1,0	9,6	293
2	$6 \cdot 10^{-3}$	0,9	1,0	9,6	293
3	$8 \cdot 10^{-3}$	0,9	1,0	9,6	293
4	$1 \cdot 10^{-2}$	0,9	1,0	9,6	293
5	$1,2 \cdot 10^{-2}$	0,9	1,0	9,6	293
6—10	Concentrații co- respunzătoare variantelor 1—5	0,9	1,5	9,6	293
11—15	—"	0,9	1,5	10,0	293

* De exemplu, când concentrația de reactanți este egală cu cea indicată în varianta I, descrisă mai jos, în vasul de reacție se introduc 19,26 ml de soluție tampon ($y = 19,26 \text{ ml}$), 1,61 ml de MEA ($z = 1,61 \text{ ml}$), un ml de soluție de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ($x = 1 \text{ ml}$) și 3,13 ml de H_2O_2 ($m = 3,13 \text{ ml}$).

** Varianta este indicată de profesor.

*** La prepararea a 100 ml soluție tampon de pH=9,6 se utilizează 74,5 ml soluție A și 24,6 ml soluție B, iar de pH=10,0 respectiv 59 ml soluție A și 41 ml soluție B.

II. Determinarea dependenței vitezei de reacție de concentrația catalizatorului. Ordinul de reacție în raport cu $[\text{Ni}^{2+}]$. Prin modul descris în p. I se determină $V_{\text{O}_2} = f(t)$, $V_m^{\text{O}_2} = f(t)$, $v_t^{\text{O}_2} = f(t)$ și $v_0^{\text{O}_2}$ pentru patru concentrații diferite de Ni^{2+} (în limita de la 1×10^{-3} mol/l până la $2 \cdot 10^{-2}$ mol/l, care se indică de profesor, când concentrația celorlalți reactanți este constantă: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1$ mol/l (sau 1,5 mol/l; 2,0 mol/l; 2,5 mol/l, după indicația profesorului); $[\text{MEA}] = 0,9$ mol/l. Valoarea pH poate fi 9,6 (sau 9,8; 10,0, după indicația profesorului), iar temperatura 293 K (sau altă valoare în limita $293 \leq T, K \leq 303$, după indicația profesorului).

În baza datelor obținute prin metoda grafică, folosind dependența $\lg v_0^{\text{O}_2} = f(\lg [\text{Ni}^{2+}])$ (vezi figura II.2) sau prin metoda de calcul a lui van't Hoff (folosind expresia (II.20)), se determină ordinul de reacție în raport cu $[\text{Ni}^{2+}]$.

Datele experimentale și calculate se prezintă sub formă de tabel (II.91), sub formă grafică: $V_m^{\text{O}_2} = f(t)$; $v_t^{\text{O}_2} = f(t)$; $v_0^{\text{O}_2} = f([\text{Ni}^{2+}])$, $\lg v_0^{\text{O}_2} = f(\lg [\text{Ni}^{2+}])$ și se introduc în tabelul II.92.

III. Determinarea dependenței vitezei de reacție de concentrația H_2O_2 . Ordinul de reacție în raport cu $[\text{H}_2\text{O}_2]$. Prin modul descris în p. I se determină $V_{\text{O}_2} = f(t)$; $V_m^{\text{O}_2} = f(t)$; $v_t^{\text{O}_2} = f(t)$ și $v_0^{\text{O}_2}$ pentru 4—6 concentrații inițiale diferite de H_2O_2 (concentrațiile celorlalți reactanți se mențin aceleași la toate determinările). Pot fi utilizate concentrațiile de reactanți indicate în variantele 1—5 (p. I). Concentrațiile peroxidului de hidrogen pot fi următoarele: 1,0 mol/l; 1,5 mol/l; 2,0 mol/l; 2,5 mol/l; 3,0 mol/l (se indică de profesor).

În baza datelor obținute prin metoda grafică, folosind dependența $\lg v_0^{\text{O}_2} = f(\lg [\text{H}_2\text{O}_2])$ (vezi fig. II.2) sau prin metoda de calcul (folosind expresia (II.20)), se determină ordinul de reacție în raport cu $[\text{H}_2\text{O}_2]$.

Datele experimentale și calculate se prezintă sub formă de tabel (II.91), sub formă grafică: $V_m^{\text{O}_2} = f(t)$, $v_t^{\text{O}_2} = f(t)$; $v_0^{\text{O}_2} = f([\text{H}_2\text{O}_2])$; $\lg v_0^{\text{O}_2} = f(\lg [\text{H}_2\text{O}_2])$ și se introduc în tabelul II.93.

IV. Stabilirea mecanismului de reacție. A. Prin modul descris în p. I se determină V_{O_2} (și volumul mediu $V_m^{\text{O}_2}$) la anumite concentrații ale reactanților (se indică de profesor) în absența și prezența în mediul de reacție a inhibitorului paranitrozodimetilanilină (acceptor specific de radicali $\dot{\text{O}}\text{H}$). În acest caz paranitrozodimetilanilina (pndma) se introduce în mediul de reacție înainte de a adăuga H_2O_2 . Volumul total de amestec de reacție rămâne același — 25 cm³. Deci, când se adaugă pndma, în mediul de reacție se introduce un volum corespunzător mai mic de soluție tampon.

Se studiază influența pndma de trei concentrații diferite ($[\text{pndma}]$) în limitele $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l < $[\text{pndma}]$ < $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l, (concentrațiile se indică de profesor) asupra procesului de eliminare de O_2 din sistemul cercetat. Datele obținute se introduc în tabelul II.94

și se prezintă sub formă grafică: $V_{\frac{O_2}{m}} = f(t)$. În baza acestor date se conchide dacă procesul, în sistemul cercetat, decurge ca o reacție în lanț liniar (vezi principiul metodei cu inhibitori, pag. 364).

B. Prin modul descris în p. I și IV. A are loc reacția de descompunere a peroxidului în prezența pndma ($[pndma] = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$, sau altă concentrație în limitele: $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} \leq [pndma] \leq 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$). Concentrațiile de reactanți sunt indicate de profesor. În acest caz se aplică metoda spectrofotometrică, descrisă în lucrarea D.1 (vezi pag. 363). Probele se iau din mediul de reacție cu pipeta la fiecare 2 min (timp de 10 min), se introduc în cuva de 10 mm și se fac citirile la spectrofotometru ($\lambda = 440 \text{ nm}$). Datele obținute ($A = f(t)$) se introduc în tabelul II.95.

În baza datelor experimentale obținute în p. IV.A și IV.B, se conchide asupra formării în sistemul cercetat de radicali OH și asupra faptului ce mecanism (ion-molecular sau în lanț liniar) are loc în sistemul $Ni^{2+} - MEA - H_2O_2$.

V. Compararea ecuației cinetice a vitezei de reacție determinată experimental cu cea obținută în baza schemei (II.8).

Ecuația cinetică a vitezei de reacție determinată experimental, în formă simplificată, poate fi prezentată prin expresia

$$v_{0, \text{exp}}^{O_2} = \kappa [Ni(MEA)_x^{2+}]^{n_1} \cdot [H_2O_2]^{n_2} \quad (II.360)$$

unde: κ — constanta de viteză efectivă; n_1 și n_2 — ordinele de reacție în raport cu $[Ni^{2+}]$ și $[H_2O_2]$ determinate experimental (vezi p. II și III).

Ecuația cinetică a vitezei de reacție poate fi obținută și în baza schemei (II.8). În acest caz se admite că una din etapele reacției este determinantă de viteză sau se presupune concentrația compusului intermediar $[NiMEA_x^{2+} \cdot H_2O_2]$ foarte mică, care în timpul reacției rămâne constantă (se poate folosi metoda concentrațiilor staționare).

Din compararea rezultatelor se conchide în ce măsură schema (II.8) corespunde datelor experimentale.

Evaluarea erorii de măsurare se determină similar cu lucrarea D. 1.

Forma de prezentare a rezultatelor

Tabelul II.91. Viteza de reacție

... ml de soluție de $Ni(NO_3)_2$ (0,1 mol/l), concentrația în mediul de reacție este de ... mol/l;
 ... ml de soluție de MEA (14 mol/l), concentrația în mediul de reacție este de ... mol/l;
 ... ml de soluție de H_2O_2 (8 mol/l), concentrația în mediul de reacție este de ... mol/l;
 ... ml de soluție A și ... ml de soluție B;
 pH = ...
 T = ... K.

t, s	V^{O_2}, cm^3			$V_m^{O_2}, cm^3$	$v_t^{O_2}, \frac{mol}{l \cdot s}$	$v_0^{O_2}, \frac{mol}{l \cdot s}$
	1	2	3			

Se trasează graficele $V_m^{O_2} = f(t)$; $v_t^{O_2} = f(t)$.

Tabelul 11.92. Ordinul de reacție în raport cu $[Ni^{2+}]$

$[Ni^{2+}], mol/l$		pH= ...	$n_{graf} = \dots$
$lg [Ni^{2+}]$		[MEA]= ...	
$v_0^{O_2}, mol/l \cdot s$		$[H_2O_2] = \dots$	$n_{calc} = \dots$
$lg v_0^{O_2}$		$T = K$	

Se trasează graficele $v_0^{O_2} = f([Ni^{2+}])$; $lg v_0^{O_2} = f(lg [Ni^{2+}])$.

Tabelul 11.93. Ordinul de reacție în raport cu $[H_2O_2]$

$[H_2O_2]_0, mol/l$		pH= ...	$n_{graf} = \dots$
$lg [H_2O_2]$		$[Ni^{2+}] = \dots$	
$v_0^{O_2}, mol/l \cdot s$		[MEA]= ...	$n_{calc} = \dots$
$lg v_0^{O_2}$		$T = \dots K$	

Se trasează graficul $lg v_0^{O_2} = f(lg [H_2O_2])$.

Tabelul 11.94 Influența pndma

... ml soluție de $Ni(NO_3)_2$ (0,1 mol/l), concentrația în mediul de reacție este de ... mol/l;
 ... ml MEA (14 mol/l), concentrația în mediul de reacție este de ... mol/l;
 ... ml H_2O_2 (8 mol/l), concentrația în mediul de reacție este de ... mol/l;
 ... ml soluție A și ... ml soluție B (pH=...);
 ... ml soluție pndma (mol/l), concentrația în mediul de reacție este de ... mol/l;
 $T = \dots K$.

t, s	$V^{O_2}, \text{ cm}^3$ (în absența pndma)			$V_m^{O_2}, \text{ cm}^3$	$V^{O_2}, \text{ cm}^3$ (în prezența pndma)			$V_m^{O_2}, \text{ cm}^3$
	1	2	3		1	2	3	

Se trasează graficul $V_m^{O_2} = f(t)$ — ambele curbe se prezintă în același grafic.

*Tabelul II.95. Consumul pndma în timpul reacției
(concentrațiile reactanților vezi în tabelul II.94)*

t, s	
A	
$[pndma], \text{ mol/l}$	

E. Cataliza eterogenă

Lucrarea 1

Descompunerea catalitică eterogenă a peroxidului de hidrogen

A. Descompunerea H_2O_2 pe negru de platină

Scopul lucrării: determinarea vitezei de reacție la descompunerea eterogenă a peroxidului de hidrogen; a constantei de viteză; stabilirea influenței otrăvurilor catalitice (I_2) la procesul de descompunere a H_2O_2 pe negru de platină și a energiei de activare aparentă.

O acțiune de accelerare a descompunerii H_2O_2 manifestă un șir de catalizatori solizi: sticla, multe metale, sărurile și oxizii metalelor, cărbunele ș. a. La desfășurarea reacției catalitice influențează starea suprafeței catalizatorului, pH-ul mediului de reacție, temperatura de reacție și otrăvurile catalitice (CS_2 , C_2H_5OH , I_2 , CO_2 ș. a.).

Negrul de platină (Pt depusă electrolitic pe o placă de platină) catalizează activ descompunerea H_2O_2 . Mecanismul acestui proces nu e stabilit definitiv. După Viland, reacția decurge în 2 etape:

- 1) $\text{HOOH} \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}$ (lent)
- 2) $\text{HOOH} + 2\text{H} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ (rapid)
- $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$

Schema (II.25)

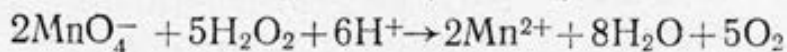
Viteza globală a reacției este determinată de prima etapă și de aceea reacția este de ordinul unu (se presupune că etapa adsorbția-desorbția decurge foarte repede și nu limitează procesul). Unul dintre produșii reacției este oxigenul molecular și deci studiul cinetic al descompunerii catalitice eterogene a peroxidului de hidrogen poate fi efectuat prin metoda volumetrică.

Modul de lucru

Utilajul și reactivii: instalație pentru studiul descompunerii peroxidului de hidrogen prin metoda volumetrică (figura II.41); placă de platină acoperită cu negru de platină; peroxid de hidrogen (15—30%); soluție de I_2 (0,1 mol/l).

I. Determinarea vitezei de reacție și a constantei de viteză. În lucrare se măsoară viteza de descompunere a H_2O_2 de o anumită concentrație în prezența negrului de Pt la temperatura indicată de profesor. Până la începutul lucrării, placa de platină se acoperă cu negru de Pt cu ajutorul electrolizei, folosind HPtCl_4 . Catalizatorul se activează prin prelucrări anodică și catodică în soluție de H_2SO_4 cu concentrația de 0,25 mol/l (astfel se realizează îndepărtarea diferitelor otrăvuri).

Pentru pregătirea soluției cercetate de H_2O_2 se măsoară cu pipeta un volum dat (de la 5 până la 15 ml după indicația profesorului) de soluție inițială de H_2O_2 cu concentrația de 15—20% și se diluează într-un balon brun până la 50 ml. După o amestecare minuțioasă, se determină concentrația H_2O_2 în această soluție în felul următor. Se iau 10 ml de soluție care se introduc într-un balon cotat de 100 cm^3 și se adaugă apă bidistilată până la cotă. Apoi se iau câte 2 ml de această soluție și se introduc în trei baloane conice de 50 cm^3 , care conțin câte 5 ml de H_2SO_4 (1:1). Apoi fiecare probă se titrează cu soluție de KMnO_4 cu concentrația de 0,2 n până la apariția culorii violet, care nu dispare timp de 30 s. Calculul concentrației de H_2O_2 — $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (în moli) în soluția cercetată se efectuează astfel. După ecuația reacției:



conchidem că unui mol de KMnO_4 îi revin 2,5 moli H_2O_2 . Dacă la titrarea a 2 ml soluție de H_2O_2 se consumă V_{KMnO_4} ml de titrant cu concentrația de 0,2 n, atunci concentrația soluției (care a fost diluată de 10 ori) va fi:

$$n'_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{V_{\text{KMnO}_4}}{V'_{\text{H}_2\text{O}_2}} \cdot n_{\text{KMnO}_4} = \frac{V_{\text{KMnO}_4}}{2} \cdot 0,2 = 0,1 \cdot V_{\text{KMnO}_4} \quad (\text{II.361})$$

iar concentrația soluției inițiale ($[\text{H}_2\text{O}_2]$ în mediul de reacție):

$$n = 10n'_{\text{H}_2\text{O}_2} = 10 \cdot 0,1 V_{\text{KMnO}_4} = V_{\text{KMnO}_4}(n) \quad (\text{II.362})$$

sau

$$C_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{n}{2} = V_{\text{KMnO}_4}/2 (\text{mol/l}) \quad (\text{II.363})$$

unde: $V'_{\text{H}_2\text{O}_2}$ — volumul soluției diluate de H_2O_2 folosită la titrare (2 ml); n_{KMnO_4} — concentrația soluției de KMnO_4 (0,2 n); V_{KMnO_4} — volumul de soluție de KMnO_4 (0,2 n) consumat la titrarea a 2 ml de H_2O_2 . Cei 40 ml de soluție rămasă se introduc în vasul de reacție (figura II.41) și se pune în funcțiune agitatorul magnetic. După aceasta în vasul de reacție se introduce catalizatorul (placa de Pt acoperită cu negru de platină). Concomitent se pune în funcțiune cronometrul și se determină nivelul lichidului din biureta gradată 5 (se determină zero convențional). La fiecare 3—5 min se determină volumul gazului eliminat V'_t . Înainte de fiecare măsurare se egalează nivelul lichidului din biuretă 5 și vasul de nivel 6. Experiența se consideră terminată, când volumul gazului eliminat va fi mai mare decât jumătate din volumul care se poate elimina la descompunerea totală a H_2O_2 ($V_{\infty}^{\text{O}_2}$):

$$V_{\infty}^{\text{O}_2} = \frac{C_{\text{H}_2\text{O}_2}}{2} \cdot \frac{RT \cdot P_{\text{atm}}}{P_{\text{atm}} - P_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot V_r, \quad (\text{II.364})$$

unde: $R = 0,082 \text{ l} \cdot \text{atm}/\text{grad} \cdot \text{mol}$; V_r — volumul amestecului de reacție (40 ml), P_{atm} — presiunea atmosferică; $P_{\text{H}_2\text{O}}$ — presiunea vaporilor de apă la temperatura experienței (se ia din tabel).

În baza rezultatelor obținute se trasează graficul $V_t^{\text{O}_2} = f(t)$, luând în considerație că

$$V_t^{\text{O}_2} = V'_t \frac{P_{\text{atm}} - P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{atm}}} \quad (\text{II.365})$$

$T, \text{ K}$	291	293	295
$P_{\text{H}_2\text{O}}$	2,06 kPa	2,38 kPa	2,64 kPa

Viteza de reacție se determină prin expresia (II.339).

Prin metoda grafică se determină timpul de înjumătățire τ (vezi lucrarea A.1) și se calculează constanta de viteză a reacției de descompunere a H_2O_2 prin ecuația:

$$k_m = \frac{2,303}{t} \lg \frac{V_{\infty}^{\text{O}_2}}{V_{\infty}^{\text{O}_2} - V_t^{\text{O}_2}} \quad (\text{II.366})$$

* Se folosește metoda volumetrică descrisă în lucrarea D.1 (vezi pag. 351).

Rezultatele experimentale și calculate se introduc în tabelul II.96.

II. Determinarea domeniilor de difuzie și cinetic ale reacției. Prin modul descris în p. I se efectuează studiul fără a pune în funcțiune agitatorul magnetic și cu punere în funcțiune a agitatorului magnetic, stabilindu-se diferite viteze de rotație (în poziția 1, apoi 2, 3 și 4), se determină viteza de reacție. Rezultatele se introduc în tabelul II.96 și se prezintă grafic dependența valorii vitezei de reacție de numărul de rotații pe minut ale agitatorului magnetic: $r:v=f(r)$.

În baza rezultatelor obținute se stabilesc domeniile de difuzie și cinetic ale reacției.

Reacția (după indicația profesorului) poate fi executată și la diferite temperaturi (de la 293 K până la 308 K). În baza rezultatelor obținute se conchide despre modul de transferare a reacției din domeniul de difuzie în cel cinetic și invers.

III. Influența otrăvurilor (I_2) asupra reacției. Prin modul descris în p. I se determină dependența $V_t^{O_2}=f(t)$ și viteza de reacție în absența și prezența I_2 (1—5 ml soluție de I_2 cu concentrația de 0,1 mol/l se adaugă în mediul de reacție înainte de a introduce placa de Pt). Rezultatele obținute se compară, stabilind influența I_2 (care otrăvește catalizatorul) asupra reacției.

Rezultatele obținute se prezintă în mod grafic:

$$V_t^{O_2}=f(t)$$

IV. Determinarea energiei de activare aparentă E_{ap} . Prin modul descris în p. I se determină valorile constantelor de viteză la 2—3 temperaturi diferite (de la 293 K până la 308 K, care se indică de profesor). Energia de activare aparentă de reacție se calculează prin metoda grafică (vezi figura II.11) sau analitică (prin folosirea expresiei (II.81)).

Rezultatele obținute se introduc în tabelele II.96 și II.97.

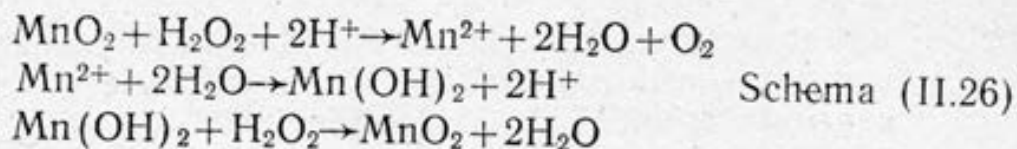
V. Evaluarea erorii de măsurare.

$$\frac{\Delta k}{k} = \frac{\Delta t}{t} + \frac{\Delta V_{\infty}^{O_2}}{V_{\infty}^{O_2} 2,303 \lg V_{\infty}^{O_2}} + \frac{2\Delta V_t^{O_2}}{(V_{\infty}^{O_2} - V_t^{O_2}) 2,303 \lg (V_{\infty}^{O_2} - V_t^{O_2})} \quad (II.367)$$

B. Descompunerea H_2O_2 cu oxidul de mangan(IV)

Scopul lucrării: determinarea vitezei de reacție, a constantei de viteză; dependența vitezei de reacție de concentrația catalizatorului și a energiei de activare aparentă de reacție.

Oxidul de mangan(IV) este un catalizator eficient în reacția de descompunere a peroxidului de hidrogen. Unul dintre cele mai probabile mecanisme de descompunere catalitică a H_2O_2 prin folosirea catalizatorului MnO_2 poate fi redat schematic astfel:



În acest proces ordinul de reacție în raport cu $[\text{H}_2\text{O}_2]$ este unu, deci pentru determinarea constantei de viteză poate fi folosită expresia

$$k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_0}{[\text{H}_2\text{O}_2]} \quad (\text{II.368})$$

Deoarece unul din produșii de reacție este oxigenul molecular, pentru studiul cinetic al reacției de descompunere catalitică eterogenă a peroxidului de hidrogen poate fi folosită metoda volumetrică (vezi lucrarea D.1). În acest caz:

$$k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{V_{\infty}^{\text{O}_2}}{V_{\infty}^{\text{O}_2} - V_t^{\text{O}_2}} \quad (\text{II.369})$$

sau

$$k = \frac{2,303}{t-t'} \lg \frac{V_{\infty}^{\text{O}_2} - V'}{V_{\infty}^{\text{O}_2} - \Delta V} \quad (\text{II.370})$$

unde: $V_{\infty}^{\text{O}_2}$ și $V_t^{\text{O}_2}$ — volumul de oxigen, care se degajă din mediul de reacție la sfârșitul reacției și, respectiv, la timpul t ; $\Delta V = V_{\infty}^{\text{O}_2} - V'$, unde V' este volumul de oxigen care se elimină din mediul de reacție la timpul t' (când se stabilește regimul staționar al reacției $t' = 1-2$ min), iar $V_t^{\text{O}_2}$ se determină ca și în lucrarea precedentă (A) vezi expresia (II.365).

Modul de lucru

Utilajul și reactivii: instalație pentru studiul descompunerii peroxidului de hidrogen prin metoda volumetrică (figura II.41), MnO_2 , H_2O_2 (3—4 mol/l, H_3BO_3 și $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

I. Determinarea vitezei de reacție și a constantei de viteză. În vasul de reacție I se introduc succesiv cantitățile calculate de soluție tampon ($\text{pH} = 7,09$ sau $7,36^*$) și H_2O_2 (concentrația H_2O_2 în mediul de reacție trebuie să fie de 0,1—0,25 mol/l și se indică de profesor). Volumul total de reacție este de 25 cm³. De exemplu, când concentrația inițială a H_2O_2 este de 2,5 mol/l, iar în mediul de reacție ea trebuie să fie de 0,1 mol/l, în vasul de reacție se introduc 1 ml soluție de H_2O_2 și 24 ml de soluție tampon. Apoi se pun în funcțiune termostatul (la care în prealabil s-a stabilit temperatura necesară de reacție de la 293 K până la 308 K, indicată de profe-

* Cantitatea de H_3BO_3 și $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ necesară pentru prepararea 1 l de soluție tampon cu pH-ul 7,09 sau 7,36 este specificată în lucrarea D.4 (vezi pag. 392).

sor) și agitatorul magnetic. După 8—10 min (necesare pentru termostatarea amestecului de reacție) în mediul de reacție se introduce o cantitate anumită de MnO_2 (de la 0,0108 până la 0,0540 g, care se indică de profesor). Momentul introducerii oxidului de mangan(IV) se consideră începutul reacției, de aceea concomitent se conectează cronometrul și se închide vasul de reacție. Volumul de gaz eliminat se determină prin modul descris în lucrarea D.1 (vezi pag. 361).

Măsurătorile se efectuează la fiecare 30 s. Experiența se întrerupe când în decursul a 5—10 min volumul de gaz eliminat nu se schimbă. La sfârșitul reacției se determină $V_{\infty}^{\text{O}_2}$. Valorile V_t' și $V_t^{\text{O}_2}$ se introduc în tabelul II.96 și se prezintă grafic dependența $V_t^{\text{O}_2} = f(t)$. În baza graficului se determină V' și t' .

Viteza de reacție se deduce prin expresia (II.339), iar constanta de viteză prin ecuația (II.369). Valoarea constantei medii de reacție k_m se compară cu valoarea k determinată prin metoda grafică:

$$\lg (V_{\infty}^{\text{O}_2} - \Delta V) = f(t - t')$$

(identic cu lucrarea A.1; vezi și figura II.2, pag. 230).

Datele obținute și calculate se introduc în tabelul II.96.

II. Determinarea dependenței vitezei de reacție de concentrația catalizatorului. Prin modul descris în p. I. B se determină viteza de reacție pentru câteva (2—3) concentrații ale catalizatorului MnO_2 . Concentrațiile H_2O_2 și catalizatorului, temperatura de reacție și pH-ul soluției sunt indicate de profesor.

Datele obținute se introduc în tabelul II.96. Valorile vitezei de reacție pentru diferite concentrații ale catalizatorului se compară. Se trasează graficul dependenței vitezei de reacție de cantitatea de MnO_2 g, folosită la reacție.

III. Determinarea energiei de activare aparentă E_{ap} . Prin modul descris în p. I. B se evaluează valorile constantelor de viteză la 2—3 temperaturi diferite (de la 293 K până la 309 K, care se indică de profesor). Energia de activare aparentă de reacție se determină prin metoda grafică (vezi figura II.11) sau analitică (prin folosirea expresiei (II.81)).

Datele obținute și calculate se introduc în tabelele II.96 și II.97.

IV. Evaluarea erorii de măsurare.

$$\frac{\Delta k_m}{k_m} = (\text{se determină utilizând expresia (II.367)})$$

Forma de prezentare a rezultatelor

Tabelul 11.96. Viteza de reacție și constanta de viteză

Volumul soluției ... ml;

$T = \dots K$;

$P_{atm} = \dots Pa$;

$P_{H_2O} = \dots Pa$;

Datele titrării: la ... ml H_2O_2 s-au consumat:

1) ... ml 0,02 n $KMnO_4$;

2) ... ml —"—;

3) ... ml —"—;

Concentrația H_2O_2 în soluția cercetată $C_{H_2O_2} = \dots mol/l$;

Volumul O_2 degajat la descompunerea completă a H_2O_2 $V_{\infty}^O = \dots cm^3$.

Nr. exp.	t, s	V_t', cm^3	$V_t^{O_2}, cm^3$	$V_{\infty}^{O_2} - V_t^{O_2}, cm^3$	$V, mol/l \cdot s$	k, s^{-1}	k_m	$\frac{\Delta v}{v}, \%$
----------	--------	--------------	-------------------	--------------------------------------	--------------------	-------------	-------	--------------------------

Se trasează graficul $V_t^{O_2} = f(t)$; $t = f \lg(V_{\infty}^{O_2} - V_t^{O_2})$.

Tabelul 11.97. Energia de activare aparentă

T_1	$1/T_1$	k_1	$\lg k_1$	T_2	$1/T_2$	k_2	$\lg k_2$
-------	---------	-------	-----------	-------	---------	-------	-----------

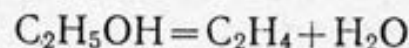
Se trasează graficul $\lg k = f(1/T)$.

Lucrarea 2

Deshidratarea catalitică a etanolului în torent

Scopul lucrării: determinarea gradului de transformare a etanolului în torent; a constantelor α și β ; a valorilor constantei de viteză; a energiei de activare aparentă.

La temperaturi de 623—673 K la suprafața catalizatorului (Al_2O_3) are loc deshidratarea etanolului:



Această reacție este o reacție monomoleculară, decurgerea căreia în torent poate fi descrisă prin ecuația:

$$\bar{V} \ln(1/(1-y)) = \alpha + \beta \bar{V} y \quad (II.371)$$

unde: \bar{V} — viteza de alimentare a etanolului în unitatea de timp și unitatea de volum ale catalizatorului; y — gradul de transformare; α — constata care este proporțională cu suprafața totală a catalizatorului și constanta de viteză a reacției superficiale; β — constanta care caracterizează coeficienții de adsorbție ai etanolului (α și β

sunt caracteristicile cinetice ale reacției în condițiile date, care depind numai de temperatură). Din (II.371) valorile α și β se determină prin metoda grafică (vezi figura II.19).

Cantitatea de substanță etanol $\nu_{C_2H_5OH}$, mol, care trece prin reactor, se calculează prin expresia:

$$\nu_{C_2H_5OH} = \frac{m}{M} = V\rho B/M \quad (II.372)$$

unde: m — masa etanolului, g; M — masa molară a etanolului; V — volumul amestecului de etanol cu apă luat pentru reacție, ml; ρ — densitatea amestecului, g/cm³; B — concentrația procentuală a etanolului împărțită la 100.

Gradul de transformare a etanolului se determină prin ecuația

$$y = \nu_{C_2H_4}/\nu_{C_2H_5OH} \quad (II.373)$$

Valoarea $\nu_{C_2H_4}$ se calculează după volumul de gaz eliminat din mediul de reacție V_{exp} , care în condiții normale (V_0) se determină prin expresia

$$V_0 = \frac{(P_{atm} - P_{H_2O})V_{exp} \frac{273}{273 + T_{de\ camera}}}{101,325} \quad (II.374)$$

unde P_{H_2O} — presiunea vaporilor de apă în biureta de gaz la temperatura camerei (tabelul II.98).

Viteza de livrare a etanolului \bar{V} , mol/min, se determină la o unitate de volum de catalizator

$$\bar{V} = \nu_{C_2H_5OH} \cdot 1000/t \cdot V_c \quad (II.375)$$

unde: t — timpul de decurgere a experienței, min; V_c — volumul catalizatorului, cm³.

Modul de lucru

Utilajul și reactivii: instalația pentru studierea cineticii reacțiilor de descompunere catalitică eterogenă în torent a substanțelor organice (figura II.47), două cronometre, pompă cu jet de apă, Al₂O₃ (catalizator), etanol.

Caracteristicile de funcționare și modul de lucru ale instalației (figura II.47) sunt următoarele. În cuptorul cu forma de tub 1 este introdus reactorul de cuarț 3. Partea centrală a reactorului, care se umple cu umplutură de sticlă 2, este unită cu balonul 13. Menținerea temperaturii constante în cuptorul electric se asigură cu ajutorul transformatorului automat sau al reostatului. Temperatura se măsoară după indicațiile pirometrului 14, unit cu termometrul cu cuplu termoelectric, care este introdus în buzunarul reactorului 15. Până la stabilirea temperaturii constante (ea trebuie să devină constantă cu 20—30 min până la începutul experienței), se controlează gradul de ermetizare a instalației. Pentru

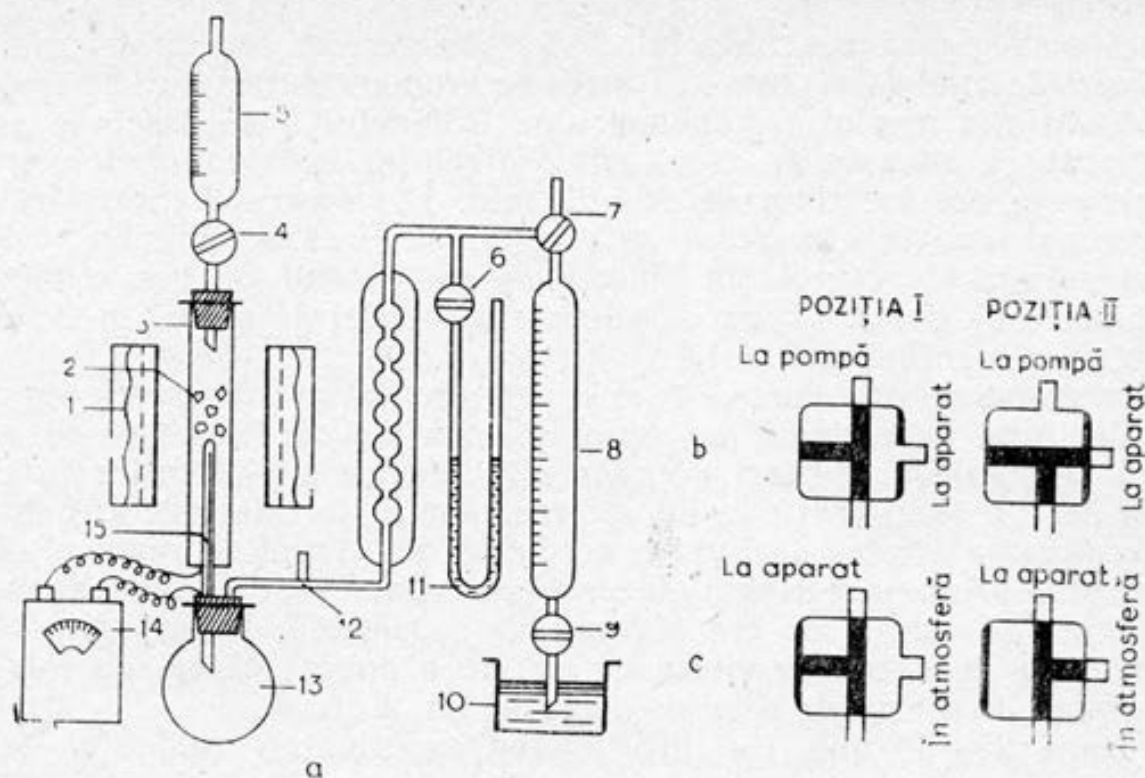


Fig. II.47. Schema instalației pentru studierea cineticii reacțiilor de descompunere catalitică eterogenă în torent a substanțelor organice

aceasta biureta Hempel (de gaz) 8 se umple complet cu apă cu ajutorul pompei cu jet de apă, cu care ea este unită prin robinetul cu trei căi 7. În timpul când biureta se umple cu apă, robinetul 7 se pune în poziția I (figura II.47, b), apoi se deschide robinetul 9 și se introduce pompa cu jet de apă, care creează vacuum în biureta de gaz. Apa din vasul 10, prin robinetul 9, tinde să umple biureta de gaz, robinetul cu trei căi 7 se pune în poziția II (figura II.47, b), robinetele 4 și 6 sunt închise, iar robinetul cu trei căi 12 se pune în poziția I și din nou se deschide robinetul 9.

Când instalația este ermetică, prin robinetul 9 se scurge o cantitate mică de apă, iar apoi scurgerea se întrerupe. În continuare biureta de gaz din nou se umple complet cu apă, robinetul 9 se închide, iar biureta 5 se umple cu soluția de etanol (robinetul cu trei căi 12 se pune în poziția II (figura II.47, c), după care se deschide robinetul 6. În acest caz nivelurile monometrului se stabilesc în poziția zero, robinetul cu trei căi 7 se pune în poziția II (figura II.47, b), iar robinetul cu trei căi 12 în poziția I (figura II.47, c). După aceasta se poate începe introducerea soluției de etanol în reactor, datele inițiale înregistrându-se în prealabil în tabelul II.99.

Modul de lucru

Alimentarea cu soluție de etanol se efectuează prin învârtirea cu precauție a robinetului 4 al biuretei 5. Stabilitatea presiunii atmosferice în instalație se controlează cu ajutorul manometrului

11 și se reglează cu robinetul 9. La căderea în reactor a primei picături de etanol se pune în funcțiune cronometrul și se urmărește după variația nivelului manometrului. Robinetul 9 se deschide astfel încât să se asigure menținerea nivelului zero la manometru. Experiența are loc timp de 20—25 min. La fiecare 3 min, fără a întrerupe admisia etanolului în reactor, se fixează schimbul nivelului soluției de etanol (în biureta 5) și volumul de gaz eliminat în biureta de gaz 8. Viteza de admisie a soluției de etanol în timpul reacției se menține constantă.

Se recomandă a efectua 4—5 experiențe, în cadrul cărora raportul debitului de admisie de etanol se exprimă ca 1:2:3:4 și se asigură prin calculul vitezei de cădere în reactor a picăturilor în decurs de 1 s (se fixează la un alt cronometru folosit special pentru determinarea vitezei de livrare a soluției de etanol în reactor). De exemplu, prima experiență decurge cu viteza de admisie a unei picături de soluție de etanol timp de o secundă. În experiențele următoare se stabilește viteza de livrare a două picături de soluție de etanol de asemenea timp de o secundă ș. a. m. d..

După 25—30 min (la întreruperea experienței) robinetul 4 se închide, biureta de gaz din nou se umple cu apă și se începe următoarea experiență.

Rezultatele experimentale se introduc în tabelul II.99.

În baza datelor obținute se calculează gradul de transformare a etanolului y (II.373), V_0 (II.374), \bar{V} (II.375). Datele obținute se introduc în tabelul II.100. În baza acestor date, prin metoda grafică, se determină valorile constantelor α și β .

Experiența poate fi efectuată la diferite temperaturi (menținând una și aceeași viteză de admisie în reactor a soluției de etanol) de la 623 K până la 673 K (după indicația profesorului). În baza acestor date se calculează constanta de viteză:

$$k = \frac{1}{t} \ln 1/(1-y) \quad (\text{II.376})$$

pentru fiecare temperatură (studiul se efectuează la 3—4 temperaturi diferite). Apoi se trasează graficul $\lg k = f(1/T)$, în baza căruia se determină energia de activare aparentă a reacției de dehidratare a etanolului (vezi figura II.11). Datele obținute se introduc în tabelele II.99, II.100 și II.101.

Forma de prezentare a rezultatelor

Tabelul II.98. Presiunea vaporilor de apă P_{H_2O}

T, K	291	293	295	297	298	299	301	303
P, kPa	2,062	2,337	2,642	2,982	3,166	3,360	3,778	4,421

Tabelul II.99. Volumul de gaz degajat

t , min	Nivelul solu- ției de etanol în biureta 5, ml	Volumul de etanol consu- mat, ml	Volumul de gaz în biure- ta de gaz 8, cm ³	Creșterea vo- lului, cm ³	Indicațiile pirometrului
--------------	--	--	--	---	-----------------------------

Tabelul II.100. Gradul de transformare, constantele α și β

$v_{C_2H_5OH}$	\bar{V}	$v_{C_2H_4}$	y	$\bar{V}y$	$\bar{V} \ln [1/(1-y)]$	$k = 1/t (\ln 1/(1-y))$
----------------	-----------	--------------	-----	------------	-------------------------	-------------------------

Se trasează graficul $\bar{V} \ln 1/[1-(y)]=f(\bar{V}y)$.

Tabelul II.101. Energia de activare aparentă

T , K		$E_a^* = \dots$
$k = \frac{1}{t} (\ln 1/(1-y))$		

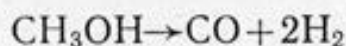
Se trasează graficul $\lg k = f(1/T)$.

Lucrarea 3

Descompunerea catalitică eterogenă a metanolului

Scopul lucrării: determinarea gradului de transformare a metanolului; a constantei de viteză; a constantelor α și β ; a energiei de activare aparentă.

La temperatura de 523—673 K și presiunea de $1,013 \cdot 10^5$ Pa la suprafața catalizatorului $ZnO \cdot Cr_2O_3$ are loc descompunerea catalitică a metanolului:



Gradul de transformare al metanolului poate fi determinat prin expresia:

$$y = v_{CO} / v_{CH_3OH} \quad (II.376)$$

unde:

$$v_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{m}{M} \quad (\text{II.377})$$

(m este masa metanolului în grame, M — masa molară a metanolului), iar pentru determinarea valorii v_{CO} , volumul de gaz eliminat se împarte la trei (deoarece în urma reacției se formează 3 moli de gaz). Volumul de gaz eliminat din mediul de reacție V_{exp} , se aduce la condiții normale V_0 prin expresia (II.374).

Constanta de viteză se evaluează prin ecuația:

$$k = \frac{1}{t} (\ln(1/(1-y))) \quad (\text{II.378})$$

\bar{V} se deduce din expresia:

$$\bar{V} = v_{\text{CH}_3\text{OH}} 1000 / t \cdot V_c \quad (\text{II.379})$$

unde: t — durata reacției, min; V_c — volumul catalizatorului, cm^3 .

Constantele α și β se determină prin metoda grafică, prin folosirea ecuației (II.371).

Din graficul $\bar{V} \ln[1/(1-y)] = f(\bar{V}y)$ se obține $\beta = \text{tg } \varphi$, iar α este egală cu interceptul dreptei cu ordonata (când $\bar{V}y=0$), vezi figura II.19.

Modul de lucru

Utilajul și reactivii: instalație pentru studiul cinetic al reacțiilor de descompunere catalitică eterogenă în torent a substanțelor organice (figura II.47), două cronometre, pompă cu jet de apă, $\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ (catalizator), metanol. Schema instalației și cea de funcționare (figura II.47) sunt descrise în lucrarea E.2 (vezi pag. 414).

Admisia soluției de metanol se efectuează prin învârtirea cu precauție a robinetului 4 al biuretei 5. Instalarea presiunii atmosferice se controlează cu ajutorul manometrului 11 și se reglează cu robinetul 9. La căderea în reactor a primei picături de etanol se pune în funcțiune cronometrul și se urmărește variația nivelului în manometru. Robinetul 9 se deschide astfel încât cantitatea de apă care se scurge, să asigure menținerea nivelului zero la manometru. Studiul se efectuează în decurs de 20—25 min. La fiecare 3 min, fără a întrerupe alimentarea cu metanol în reactor, se notează schimbul nivelului soluției de metanol (în biureta 5) și volumul de gaz eliminat în biureta de gaz 8. Viteza de alimentare a soluției de metanol în decursul reacției se menține constantă. Se recomandă a efectua 4—5 determinări, astfel încât raportul vitezelor de alimentare a soluției de metanol să fie 1:2:3:4 și se asigură prin calculul vitezei de cădere în reactor a picăturilor timp de 1 s (se fixează la un alt cronometru folosit special pentru determinarea vitezei de alimentare a soluției în reactor). De exemplu, prima experiență decurge cu viteza de alimentare a unei picături soluție de metanol timp de o secundă. În experiența următoare se stabilește

viteza de alimentare a două picături soluție de metanol în decurs de o secundă ș. a. m. d.

După 25—30 min (la întreruperea experienței), robinetul 4 se închide, biureta de gaz din nou se umple cu apă și se începe următoarea experiență.

Rezultatele experimentale se introduc în tabelul II.102. În baza datelor obținute se calculează gradul de transformare a metanolului y (II.376), constanta de viteză k (II.378), V_0 (II.374) și \bar{V} (II.379). Datele obținute se introduc în tabelul II.103. În baza acestor date, prin folosirea expresiei (II.371) și prin metoda grafică, se determină constantele α și β .

Pentru a determina energia de activare aparentă, experiența se repetă la trei temperaturi diferite, indicate de profesor (cu menținerea aceleiași viteze de alimentare în reactor a soluției de metanol). În baza acestor date se determină de fiecare dată constanta de viteză (prin expresia (II.378)), iar energia de activare aparentă se determină prin metoda grafică (din graficul care oglindește dependența $\lg k = f(1/T)$ (vezi figura II.11). Datele experimentale și calculate se introduc în tabelele II.102, II.103 și II.104.

Forma de prezentare a rezultatelor

Tabelul II.102. Volumul de gaz eliminat

t , min	Nivelul soluției de metanol în biureta 5, ml	Volumul de metanol con- sumat, ml	Volumul de gaz în biu- reta de gaz 8, cm ³	Creșterea vo- lului, cm ³	Indicațiile pirometrului
--------------	--	---	--	---	-----------------------------

Tabelul II.103. Gradul de transformare, constantele α și β

$v_{\text{CH}_3\text{OH}}$	\bar{V}	v_{CO}	y	$\bar{V}y$	$\bar{V} \ln [1/(1-y)]$	$k = \frac{1}{t} \ln [1/(1-y)]$
----------------------------	-----------	-----------------	-----	------------	-------------------------	---------------------------------

Se trasează graficul $\bar{V} \ln [1/(1-y)] = f(\bar{V}y)$.

Tabelul II.104. Energia de activare aparentă

T , K		$E_a^* = \dots$
$k = \frac{1}{t} \ln [1/(1-y)]$		

Se trasează graficul $\lg k = f(1/T)$.

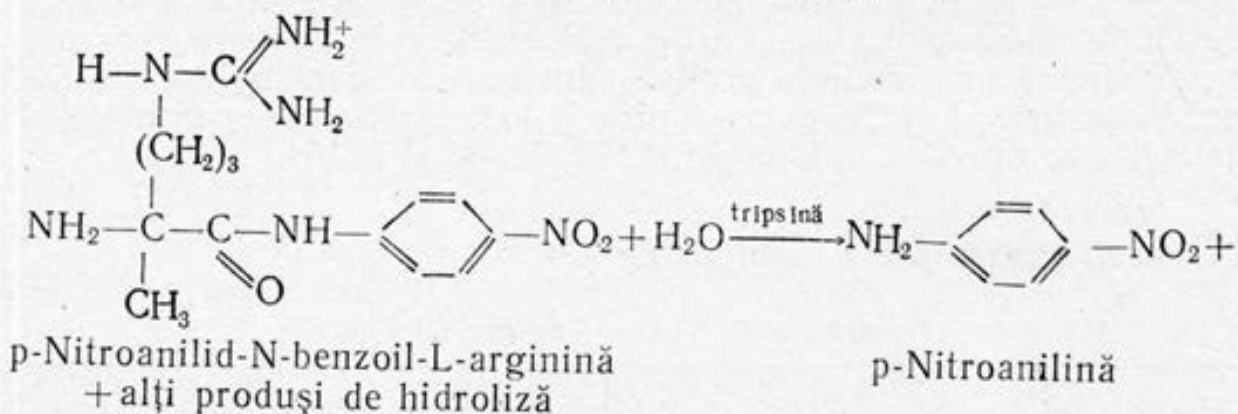
Lucrarea 1

Cinetica și mecanismul reacției de hidroliză catalitică

a p-nitroanilid-N-benzoil-L-argininei cu tripsină

Scopul lucrării: determinarea vitezei de reacție v_{\max} ; a constantei Michaelis K_m ; a constantei de viteză k_2 .

La hidroliza p-nitroanilid-N-benzoil-L-argininei în prezența tripsinei, unul din produșii de reacție este p-nitroanilina:



Deoarece p-nitroanilina poate fi determinată prin metoda spectrofotometrică ($\lambda_{\max} = 410 \text{ nm}$, $\epsilon_{410} = 0,88 \text{ l/mol}\cdot\text{cm}$), iar ceilalți produși sunt incolori (ca și substanțele inițiale), la studierea acestei reacții se folosește metoda spectrofotometrică descrisă în lucrarea A.1 (vezi pag. 363).

Mecanismul schematic poate fi prezentat astfel:



unde E — enzima (tripsina); S — substratul (p-nitroanilid-N-benzoil-L-arginina).

Viteza de reacție, conform schemei admise, este exprimată prin relația:

$$v = \frac{k_2[\text{E}]_0[\text{S}]}{K_m + [\text{S}]} \quad (\text{II.380})$$

unde $K_m = (k_{-1} + k_2)/k_1$ este constanta lui Michaelis.

Când $[\text{S}] \gg K_m$:

* În acest capitol sunt prezentate și alte tipuri de reacții.

$$v = v_{\max} = k_2 [E]_0 \quad (\text{II.381})$$

Deci, determinând experimental valoarea v_{\max} , din (II.381) se calculează

$$k_2 = \frac{v_{\max}}{[E]_0} \quad (\text{II.382})$$

Valoarea K_m se determină prin metoda grafică, folosind ecuația liniarizată:

$$1/v_0 = 1/v_{\max} + K_m/v_{\max} [S]_0 \quad (\text{II.383})$$

Trasând graficul $1/v_0 = f(1/[S]_0)$, se determină $1/v_{\max}$ și K_m (v_0 este viteza inițială a procesului; se determină din graficul $v_t = f(t)$; la extrapolarea dreptei obținute pentru $t=0$ se obține valoarea v_0), vezi figura II.48.

Modul de lucru

Utilajul și reactivii: instalație pentru studiul cinetic al reacțiilor chimice (figura II.41), colorimetru (CFC-2), pH-metru, cronometru, soluție de p-nitroanilid-N-benzoil-L-arginină (1×10^{-3} mol/l) tripsină (0,5 mg), soluții de HCl cu concentrațiile de 0,01 mol/l și 0,001 mol/l, soluție tampon (pH=8,2).

Modul de preparare a soluției de enzimă. 0,5 mg de tripsină se dizolvă în 4,5 ml soluție de HCl cu concentrația de 0,001 mol/l ($[E]_0 = 2,4 \cdot 10^{-6}$ mol/l). Soluția obținută se păstrează în frigider.

Modul de preparare a soluției de substrat. 43,5 mg de p-nitroanilid-N-benzoil-L-arginină (NABA) se dizolvă în 1 ml de dimetilsulfoxid, apoi se adaugă prin agitare și încălzire pe baia de apă ($T = 303 - 313$ K) 99 ml de soluție tampon (pH=8,2). Soluția se pre-

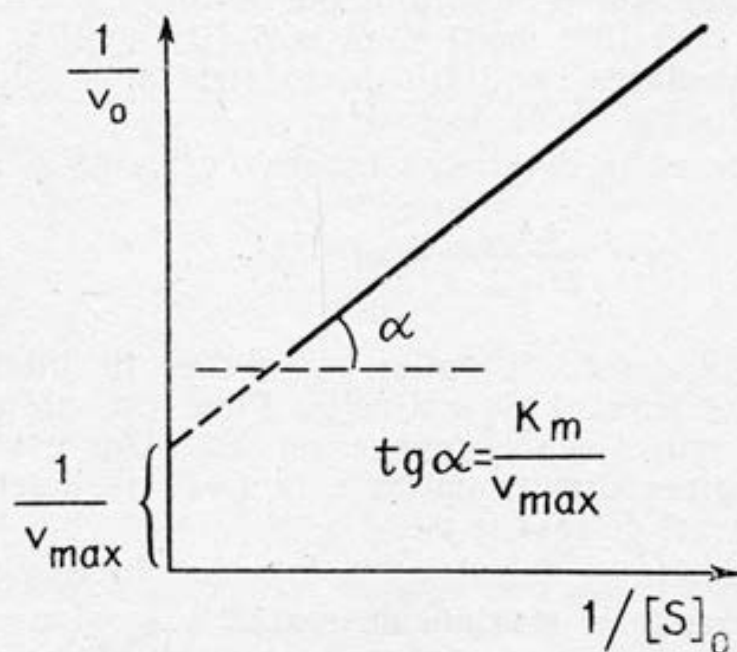


Fig. II.48. Dependența $1/v_0 = f(1/[S]_0)$ pentru reacțiile catalitice enzimatic

pară înainte de a începe experiența. Soluția de NABA se păstrează numai 24 ore la temperatura de 303—313 K (la răcire NABA se sedimentează). Soluția obținută conține $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l de substrat.

Modul de preparare a soluției tampon. 0,05 mol/l de tris-oximetilamino-metan și 0,02 mol/l de CaCl_2 se dizolvă în apă bidistilată și pH-ul soluției obținute se aduce până la 8,2 cu ajutorul soluției de HCl de concentrație de 0,1 mol/l (pentru prepararea a 250 ml de soluție tampon sunt necesare 1,512 g de tris-oximetilamino-metan și 0,555 g de CaCl_2).

I. Determinarea vitezei de reacție. În vasul de reacție se introduc succesiv 3,1 ml de substrat, 26,9 ml de soluție tampon. Apoi se pune în funcțiune termostatul (temperatura de la 298 până la 308 K se indică de profesor). După 7—10 min (necesare pentru termostatarea amestecului de reacție), în mediul de reacție se introduce 1 ml soluție de tripsină ($[E]_0 = 2,4 \cdot 10^{-6}$ mol/l). Momentul introducerii tripsinei se consideră începutul reacției, deci, concomitent se pune în funcțiune cronometrul. În timpul reacției (la fiecare 2 min) din mediul de reacție, cu pipeta, se iau probe, care se introduc în cuva de $0,5 \text{ cm}^3$ și imediat se determină densitatea optică a soluției. (Modul de lucru la fotocolorimetru vezi în pag. 280.) După stabilirea densității optice, amestecul de reacție din cuvă se toarnă înapoi în vasul de reacție. La determinarea densității optice a amestecului de reacție în calitate de soluție etalon se folosesc același amestec de substrat (3,1 ml), soluția tampon (26,9 ml) și 1 ml de HCl cu concentrația de 0,001 mol/l (deci, în loc de tripsină, în soluția etalon se introduce același volum de soluție de HCl).

Reacția se întrerupe peste 10—12 min. Rezultatele experimentale ($A=f(t)$) se prezintă sub formă grafică și se introduc în tabelul II.105. În cazul cercetat $[S]$ în mediul de reacție este de 1×10^{-4} mol/l. La indicația profesorului pot fi luate alte concentrații de substrat (de la $2 \cdot 10^{-4}$ mol/l până la $6 \cdot 10^{-4}$ mol/l). În aceste cazuri se face recalcularea cantității de substrat și a soluției tampon, care se introduc în vasul de reacție.

Viteza de reacție v_t se determină în baza expresiei:

$$v_t = \frac{\Delta A_{410}}{\Delta t \cdot \epsilon_{410} \cdot l} \text{ (mol/l} \cdot \text{s)} \quad (\text{II.384})$$

unde: ΔA — variația densității optice a soluției în intervalul de timp t (s); ϵ_{410} — coeficientul de extincție, l/mol·cm, al p-nitroanilinei la $\lambda_{\text{max}} = 410 \text{ nm}$; l — grosimea cuvei, cm. Din graficul $v_t = f(t)$, prin prelungirea dreptei obținute la $t=0$, se determină valoarea inițială a vitezei de reacție v_0 .

Datele experimentale și calculate se introduc în tabelul II.105.

II. Determinarea vitezei maxime de reacție v_{max} și a constantei K_m , k_2 . Prin modul descris în p. I se determină valorile v_0 pentru diferite concentrații inițiale de substrat: $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l

(3,1 ml)*, $2 \cdot 10^{-4}$ mol/l (6,2 ml), $3 \cdot 10^{-4}$ mol/l (9,1 ml), $4 \cdot 10^{-4}$ mol/l (12,4 ml), $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l (15,5 ml), $6 \cdot 10^{-4}$ mol/l (18,6 ml) 7×10^{-4} mol/l (21,7 ml), $8 \cdot 10^{-4}$ mol/l (24,8 ml).

Concentrația enzimei în toate experiențele este aceeași: $7,7 \times 10^{-8}$ mol/l (1 ml). Datele experimentale obținute se introduc în tabelele II.105 și II.106. Se prezintă graficele $v_0 = f([S]_0)$ și $1/v_0 = f(1/[S]_0)$, în baza cărora se determină v_{\max} și K_m (vezi figura II.48), iar k_2 se calculează cu expresia (II.382).

Datele calculate se introduc în tabelul II.106.

Forma de prezentare a rezultatelor

Tabelul II.105. Viteza de reacție

... ml de S de concentrație inițială de ... mol/l;
... ml de E de concentrație inițială de ... mol/l;
... ml de soluție tampon;
 $T = \dots$ K;
 $l = \dots$ cm.

t, s	A	$\Delta A / \Delta t$	$v_t = \frac{\Delta A}{\Delta t \cdot \epsilon \cdot l},$ mol/l·s	$v_0, \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}}$
--------	-----	-----------------------	--	---

Tabelul II.106. Viteza maximă de reacție

$[S]_0, \text{mol/l}$		$v_{\max} = \dots$
$1/[S]_0$		$K_m = \dots$
$v_0, \text{mol/l} \cdot \text{s}$		$k_2 = \dots$
$1/v_0$		

* În paranteze sunt indicate volumele de substrat, care se introduc în mediul de reacție pentru a obține concentrația corespunzătoare de substrat. Volumul total de reacție rămâne neschimbat și este egal cu 31 ml (se micșorează corespunzător volumul de soluție tampon care se adaugă în mediul de reacție).

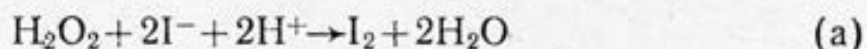
Lucrarea 2

Reacții oscilante

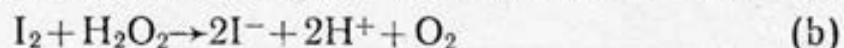
Reacția ionilor de iod cu peroxidul de hidrogen*

Scopul lucrării: stabilirea frecvenței de oscilație; a constantei de viteză a reacției; a ordinului de reacție în raport cu concentrația ionilor de iod și energiei de activare.

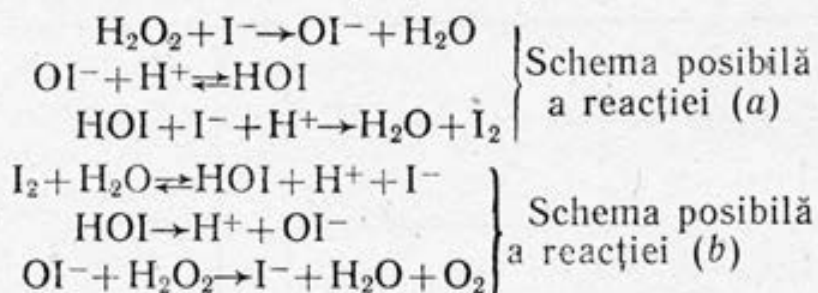
La interacțiunea ionilor de iod cu peroxidul de hidrogen în soluții acide apoase se obține I_2 :



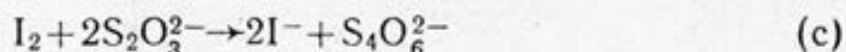
Iodul molecular reacționează cu H_2O_2 regenerând ionii de iod:



Deci, în decursul reacției concentrațiile ionilor de iod și iod liber oscilează, ($[I^-]$ se micșorează, iar $[I_2]$ se mărește în decursul reacției (a) și, respectiv, se regenerează sau se consumă în reacția (b). Astfel de procese decurg după schema reacțiilor de compensare. De menționat că reacțiile (a) și (b) decurg după un mecanism mai complicat, care nu este stabilit definitiv. Una din schemele posibile ale acestor reacții pot fi prezentate sub forma:



Cinetica reacției poate fi studiată prin titrarea iodului liber format în timpul reacției (fără a lua probe din mediul de reacție) cu tiosulfatul de sodiu. Titrantul se consumă prin reacția:



În prezența amidonului în momentul atingerii punctului echivalent apare culoarea albastră ca rezultat al formării compusului iodului liber cu amidonul. Întrucât culoarea albastră apare brusc peste un interval strict determinat, astfel de reacții sunt considerate ca «ceasornice chimice».

* Această reacție decurge după schema reacțiilor de compensare, iar în prezența ionilor de $S_2O_3^{2-}$ poate fi considerată ca o reacție care modelează reacțiile oscilante (astfel de reacții sunt numite «ceasornice chimice»).

La adăugarea tiosulfatului de sodiu, în sistem nu are loc reacția (b), deoarece I_2 reacționează cu $S_2O_3^{2-}$ și se produce regenerarea ionilor de I^- conform reacției (c).

Viteza de reacție se exprimă prin ecuația:

$$-\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k' \cdot [H_2O_2] [I^-]^n \quad (II.385)$$

unde: k' — constanta de viteză; n — ordinul parțial de reacție în raport cu $[I^-]$.

Deoarece în timpul reacției $[I^-] = \text{const}$, se poate scrie:

$$-\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k [H_2O_2] \quad (II.386)$$

unde

$$k = k' \cdot [I^-]^n \quad (II.387)$$

Deci reacția studiată poate fi considerată pseudomonomoleculară (reacție de ordinul unu). Constanta de viteză poate fi calculată prin expresia:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{[H_2O_2]_0}{[H_2O_2]} \quad (II.388)$$

(unde $[H_2O_2]_0$ și $[H_2O_2]$ sunt concentrațiile inițiale și, respectiv, la timpul t ale peroxidului de hidrogen), sau:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{V_\infty}{V_\infty - V} \quad (II.389)$$

unde V_∞ și V sunt volumele de $Na_2S_2O_3$ consumate la titrarea iodului la sfârșitul reacției și, respectiv, la timpul t .

Modul de lucru

Utilajul și reactivii: vas de reacție termostatat (figura II.41), cronometru, agitator magnetic, biuretă gradată cu robinet, NaI (0,025 mol/l), H_2SO_4 (1 mol/l), H_2O_2 (0,05 mol/l), $Na_2S_2O_3$ (0,01 mol/l), soluție de amidon (1%) proaspăt preparată, $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ (1 mol/l).

I. Determinarea frecvenței de oscilație și a constantei de viteză. În vasul de reacție se introduc succesiv 20 ml soluție de NaI (0,025 mol/l) și 1 ml de acid sulfuric (1 mol/l). Apoi se pun în funcțiune agitatorul magnetic și termostatul (temperatura de la 293 K până la 308 K este indicată de profesor). În continuare deasupra vasului de reacție se fixează biureta cu soluție de $Na_2S_2O_3$ cu concentrația de 0,01 mol/l). Apoi se introduce în mediul de reacție (cu ajutorul biuretei gradate cu robinet) 1 ml de titrant. În amestecul de reacție se mai adaugă 0,2 ml soluție de amidon (de 1%). După 7—10 min necesare pentru termostatarea soluției, în vasul de reacție se introduc 4 ml soluție de peroxid de hidrogen cu concentrația de 0,05 mol/l, termostată în prealabil la tempe-

ratura de reacție. Momentul introducerii peroxidului de hidrogen se consideră începutul reacției (se pune în funcțiune cronometrul). Mersul reacției se urmărește vizual. La apariția culorii albastre a soluției, se fixează timpul și concomitent se adaugă (cu ajutorul biuretei gradate fixate deasupra vasului de reacție) 1 ml de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0,01 mol/l). Din nou se notează timpul de apariție a culorii albastre și în acest moment se adaugă iarăși 1 ml de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Se procedează astfel de 6—8 ori fără a opri cronometrul. Cu foarte mare precauție se adaugă de fiecare dată 1 ml de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (se asigură adăugarea 1 ml de tiosulfat de sodiu cu mare precizie). Se cere mare atenție și la stabilirea cu precizie a momentului apariției culorii albastre (culoarea apare brusc), cât și respectarea aceluiași mod de introducere a porțiunilor de titrant în mediul de reacție.

În baza datelor experimentale obținute, se determină frecvența medie de oscilație (pentru concentrația de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ folosită ca titrant), cât și valorile V (volumului de soluție de tiosulfat consumat la titrarea iodului la timpul t).

Pentru determinarea valorii V_∞ (volumului total de soluție de tiosulfat, consumat la titrare), ținând cont de faptul că reacția la temperatura camerei decurge timp îndelungat, în mediul de reacție se introduc 5 picături de catalizator (soluție de molibdat de amoniu de concentrație de 1 mol/l). Volumul de soluție de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0,01 mol/l), consumat la titrarea iodului care se obține, este V_∞ . Valoarea constantei de viteză se determină cu expresia (II.389) sau în baza graficului $\ln(V_\infty - V) = f(t)$ (vezi figura II.5).

Datele obținute se introduc în tabelul II.107.

II. Determinarea ordinului de reacție în raport cu concentrația iodului. Prin modul descris în p. I se determină valorile constantele de viteză pentru două concentrații inițiale diferite de I^- (NaI). De exemplu, se ia concentrația iodului (NaI) de 2 ori mai mică decât cea folosită în p. I (volumul amestecului de reacție trebuie să fie același, din care motiv în vasul de reacție se adaugă 10 ml de apă bidistilată după introducerea a 10 ml soluție de NaI). Temperatura și concentrațiile celorlalți reactanți se mențin constante ca și în p. I. Din ecuația (II.387) pentru ordinul de reacție se obține expresia:

$$n = \lg(k_2/k_1) / \lg([I^-]_2/[I^-]_1) \quad (\text{II.390})$$

unde indicii 1 și 2 se referă la două valori experimentale.

În baza expresiei (II.387), folosind valoarea obținută a ordinului de reacție, se poate calcula și constanta k' .

Datele experimentale și calculate se introduc în tabelele II.107 și II.108.

III. Determinarea energiei de activare. Prin modul descris în p. I și p. II se determină valorile constantelor k și k' la două sau trei temperaturi diferite (de la 298 K până la 313 K, care sunt indicate de profesor). Energia de activare se calculează prin expresia

(II.81) sau se determină prin metoda grafică (vezi figura II.11).
 Datele experimentale și calculate se introduc în tabelele II.107 și II.109.

Forma de prezentare a rezultatelor

Tabelul II.107. Constanta de viteză

... ml de soluție de NaI;

... ml de soluție de H_2O_2 ;

$T = \dots$ K.

Volumul total de $Na_2S_2O_3$ consumat la titrare $V_\infty = \dots$ ml.

Nr.	Volumul de soluție de $Na_2S_2O_3$ (0,01 mol/l), ml	Timpul t de la începutul reacției până la apariția culorii, s	$V_\infty - V$	$\ln V_\infty - V$	$k = 1/t \ln \frac{V_\infty}{V_\infty - V}$	k_m	$\frac{\Delta k_m}{k_m}$
-----	---	---	----------------	--------------------	---	-------	--------------------------

k calculat prin metoda grafică = ...

Frecvența de oscilație = ...

Se trasează graficul $\lg(V_\infty - V) = f(t)$.

Tabelul II.108. Ordinul de reacție

$T = \dots$ K.

$[I^-]_1$, mol/l	
k_1	
$[I^-]_2$, mol/l	
k_2	

$$n = \lg(k_1/k_2) / \lg([I^-]_2/[I^-]_1);$$

$k' = \dots$

Tabelul II.109. Energia de activare

T_1 , K	k_1	$\lg k_1$	T_2 , K	k_2	$\lg k_2$	$E_{a \text{ calc}}$	$E_{a \text{ graf}}$
-----------	-------	-----------	-----------	-------	-----------	----------------------	----------------------

După efectuarea determinărilor la trei temperaturi, se trasează graficul $\lg k = f(1/T)$ din panta drepte se evaluează E_a .

Dizolvarea marmurii în acid clorhidric

Scopul lucrării: determinarea vitezei de reacție, a constantei efective de viteză; a energiei de activare, a coeficientului de temperatură; a regimului cinetic sau difuzional de decurgere a reacției.

Reacțiile eterogene decurg la interfețe. Reacția eterogenă, care are loc cu participarea unui reactant solid și a unui lichid, include următoarele procese succesive:

— difuzia reactantului din faza lichidă către suprafața fazei solide;

— adsorbția reactantului lichid pe suprafața celui solid;

— reacția superficială propriu-zisă;

— desorbția produșilor de reacție;

— difuzia produșilor de reacție în interiorul fazei lichide.

Oricare din stadiile sus-numite pot determina viteza de reacție. Când reacția chimică propriu-zisă se desfășoară cu o viteză suficient de mare, procesul catalitic global poate fi limitat de fenomenul de difuzie. În caz contrar (când viteza reacției superficiale este comparativ mică), ecuația cinetică a procesului (legea vitezei) oglindește regularitățile de desfășurare a reacției chimice propriu-zise. Când viteza de reacție este limitată de difuziunea reactantului (reactanților) lichid spre suprafața celui solid, se consideră că reacția are loc în domeniul de difuzie. În acest caz cinetica procesului este determinată de legile difuziei. Când viteza de reacție globală este determinată de viteza reacției propriu-zise, se consideră că reacția decurge în domeniul cinetic.

Atunci când cinetica procesului este determinată de legile difuziei, ecuația vitezei de difuziune poate fi obținută pornind de la prima lege a lui Fick:

$$\frac{dn}{dt} = -D\sigma \frac{dx}{dl} \quad (\text{II.391})$$

unde: dn/dt — cantitatea de substanță care difuzează în unitatea de timp prin suprafața fixă σ în direcția creșterii valorii x ; D — coeficientul de difuzie; dx/dl — gradientul de concentrație.

Notând prin C_s și C_v concentrațiile superficiale și în volum ale reactantului din faza lichidă, pentru dx/dl (în cazul de staționari-tate a șuvoiului de difuzie) se poate scrie:

$$-\frac{dx}{dl} = \frac{C_s - C_v}{\delta} \quad (\text{II.392})$$

unde δ este grosimea stratului aderent prin care are loc difuzia (deși grosimea acestuia depinde de mărimea vitezei de agitare a amestecului, el, de regulă, cauzează decurgerea procesului în domeniul de difuzie).

Introducând expresia (II.392) în (II.391), pentru viteza de difuzie se obține:

$$v_d = - \frac{dn}{dt} = \frac{D\sigma}{\delta} (C_v - C_s) \quad (\text{II.393})$$

sau

$$v_d = \sigma\beta (C_v - C_s) \quad (\text{II.394})$$

unde $\beta = \frac{D}{\delta}$ poartă numele de coeficient de transfer de masă sau constantă specifică de difuzie.

Atunci când reacția propriu-zisă este rapidă (anume astfel decurge reacția de dizolvare a marmurii) și viteza de amestecare a soluției este comparativ mică, se poate admite că la suprafața reactantului solid (marmurii) concentrația reactantului lichid (acidului clorhidric) este nulă, $C_s = 0$. Deci ecuația (II.393) poate fi reprezentată sub forma:

$$- \frac{dn}{dt} = \frac{D\sigma}{\delta} C_v \quad (\text{II.395})$$

sau:

$$- \frac{dn}{dt} = \sigma\beta C_v \quad (\text{II.396})$$

Variația concentrației substanței lichide (acidului) în volumul V este determinată de cantitatea de substanță lichidă (acid) difuzată dn prin relația:

$$\frac{dn}{dt} = - V \frac{dC}{dt} \quad (\text{II.397})$$

de unde pentru viteza de reacție se obține expresia*:

$$- \frac{dC}{dt} = \frac{\sigma\beta}{V} C_v \quad (\text{II.399})$$

sau:

$$- \frac{dC}{dt} = \frac{k}{V} C_v \quad (\text{II.400})$$

unde $k = \sigma\beta = \frac{\sigma D}{\delta}$.

* Viteza medie de reacție \bar{V} poate fi calculată utilizând expresia:

$$\bar{V} = - \frac{1}{S} \frac{dC}{dt} = - \frac{1}{S} \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} \quad (\text{II.398})$$

unde C_2 și C_1 — concentrațiile reactantului lichid (acidului) respectiv la timpurile t_2 și t_1 ; S — suprafața reactantului solid (marmurii). Pentru cazul examinat, când corpul solid reprezintă un cilindru $S = 2\pi rl$, unde r este raza, cm, iar l — lungimea cilindrului, cm, de marmură (vezi fig. II.49).

Prin integrarea ecuației (II.400) între limitele $t=0$, t și C_0 , C pentru k , se obține:

$$k = \frac{2,303 V}{t} \lg \frac{C_0}{C} \quad (\text{II.401})$$

unde C_0 și C reprezintă concentrația reactantului lichid (acidului) la începutul reacției ($t=0$) și la timpul t .

Prin integrarea ecuației (II.400) între limitele t_1 , t_2 și C_1 , C_2 pentru k' , se obține:

$$k' = \frac{2,303 \cdot V}{t_1 - t_2} \lg \frac{C_1}{C_2} \quad (\text{II.402})$$

unde C_1 și C_2 sunt concentrațiile reactantului lichid (acidului) în intervalul de timp t_1 și t_2 .

Prin determinarea valorilor constantelor de viteză la diferite temperaturi poate fi calculat coeficientul de temperatură:

$$\frac{k_{T+10}}{k_T} = j \quad (\text{II.403})$$

De menționat că pentru o reacție care decurge în domeniul de difuzie în mediu lichid $j \approx 1, 2$, având o valoare cu mult mai mică decât coeficientul de temperatură al reacției, viteza căreia este determinată de reacția propriu-zisă ($j=2-4$). În baza valorilor constantelor de viteză la diferite temperaturi poate fi calculată energia de activare a reacției conform relației (II.81) sau utilizând reprezentarea grafică a ecuației (II.79) (trasând graficul $\lg k = f(1/T)$, E_a se calculează din valoarea coeficientului unghiular al dreptei:

$$\operatorname{tg} \alpha = - \frac{E_a}{2,303 R}$$

Ca indiciu că reacția se desfășoară în domeniul de difuzie poate fi:

a) dependența vitezei de reacție de mărimea vitezei de agitare a amestecului reactant;

b) influența mică a temperaturii asupra vitezei de reacție;

c) influența viscozității mediului asupra vitezei de reacție.

Trecerea procesului din domeniile de difuzie în cel cinetic poate fi efectuat prin:

a) mărirea vitezei de agitare a amestecului reactant (aceasta conduce la micșorarea grosimii stratului aderent δ și, corespunzător, la creșterea constantei specifice de difuzie β ;

b) micșorarea temperaturii (la modificarea temperaturii cu 10 grade, viteza de difuzie se schimbă de 1,2 ori în mediul lichid, iar viteza reacției chimice de 2—4 ori, deci la micșorarea temperaturii viteza reacției chimice descrește mai rapid decât viteza de difuzie. La temperaturi joase procesele mai frecvent decurg în domeniul cinetic).

De menționat că tratarea proceselor eterogene ca procese care decurg în domeniul pur cinetic sau în domeniul pur difuzional se

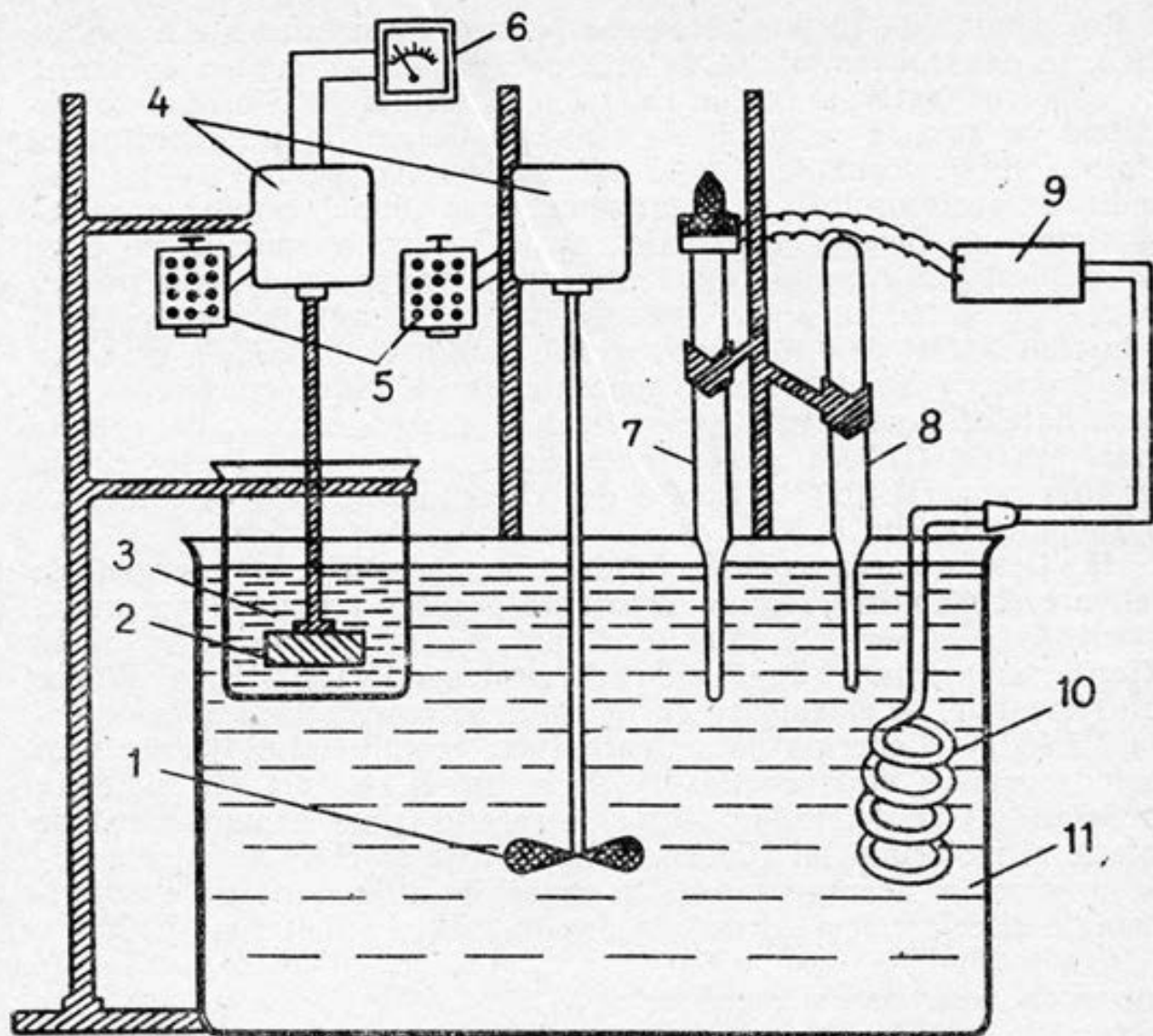


Fig. II.49. Schema instalației pentru studierea cineticii reacției de dizolvare a marmurii în acid clorhidric

consideră ca două cazuri limită. De obicei, viteza a astfel de procese este influențată atât de factorii de difuzie, cât și de cei cinetici (deci mai frecvent reacția decurge într-un domeniu intermediar).

Modul de lucru

Utilajul și reactivii: termostată deschis cu apă (figura II.49), motorul lui Uorren, HCl (0,10 mol/l sau 0,075 mol/l, 0,050 mol/l), marmură în formă de cilindru (figura II.49), NaOH (0,10 mol/l sau 0,15 mol/l, 0,20 mol/l), fenolftaleină.

I. Determinarea vitezei de reacție și a constantei de viteză. Într-un pahar chimic cu volumul de 800—850 cm³, se introduc 300—350 ml soluție de HCl (concentrația se indică de profesor) care mai apoi se fixează în termostatul cu apă (vezi fig. II.49). În continuare la termometrul de contact se stabilește temperatura indicată de profesor (de la 293 până la 313 K) și se conectează termo-

statul. După 10—15 min, necesare pentru termostatarea soluției de HCl, în paharul cu soluția de HCl se introduce marmura în formă de cilindru fixată pe axa de rotație a motorului lui Uorren. Concomitent cu aceasta se stabilește numărul de rotație a motorului lui Uorren (indicatorul de rotație se stabilește în poziția 1—4, după indicația profesorului) și se cronometrează timpul care se consideră timpul de început al reacției. După intervale anumite de timp de la începutul reacției (după indicațiile profesorului), din mediul de reacție se iau cu pipeta gradată probe (10 ml) în care prin titrare (cu NaOH de 0,10 mol/l sau 0,15 mol/l, 0,20 mol/l în prezența fenolftaleinei) se determină concentrația acidului clorhidric*. În baza datelor experimentale, se calculează viteza medie de reacție (vezi ecuația (II.398) și constanta efectivă de viteză (vezi ecuația (II.401) sau (II.402)**). Datele experimentale și cele calculate se introduc în tabelul II.108.

II. Determinarea coeficientului de temperatură, a energiei de activare și stabilirea regimului în care decurge reacția. Prin modul descris în p. 1, se determină constanta efectivă medie de viteză la diferite temperaturi (după indicația profesorului). În baza datelor experimentale, se calculează coeficientul de temperatură (vezi ecuația (II.403)) și energia de activare (vezi ecuația (II.81)), sau prin metoda grafică, vezi ecuația (II.79) și fig. II.11, apoi (la indicația profesorului) se determină viteza de reacție la un număr diferit de rotație al motorului lui Uorren. În baza datelor obținute, se conchide în ce regim decurge reacția în condițiile utilizate. Datele experimentale și cele calculate se introduc în tabelele II.108 și II.109.

Forma de prezentare a rezultatelor

Tabelul II.108. Viteza medie de reacție, constanta efectivă de viteză
Volumul total de HCl (0,1 mol/l) este de ... ml;
Suprafața marmurii este de ... cm².

t_1 , s	C_1 , mol/l	v , cm ⁻² mol/l·s	k	k_m	$\frac{\Delta v}{v}$, %	$\frac{\Delta k}{k}$, %

* De menționat că volumul de HCl în paharul chimic trebuie să fie îndestulător ca cilindrul de marmură să rămână acoperit complet cu soluție de HCl chiar și după ultima probă luată din mediul de reacție.

** De menționat că constantele de viteză calculate au semnificație relativă, deoarece ele includ un șir de factori nedeterminați și pot fi utilizate ca caracteristică pentru reacția dată, care decurge în condițiile în care a fost realizată reacția.

Tabelul 11.109. Coeficientul de temperatură și energia de activare

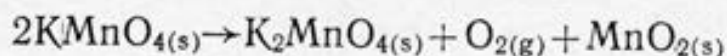
$T, \text{ K}$				
k_m				
i				
E_a				
Poziția indicatorului de rotație				
Viteza de reacție, $\text{cm}^{-2} \times \times \text{mol/l} \cdot \text{s}$				

Lucrarea 4

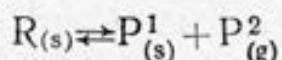
Descompunerea termică a permanganatului de potasiu

Scopul lucrării: studiul cinetic al procesului de descompunere termică a permanganatului de potasiu (reacție topochemică); determinarea constantei de viteză și a energiei de activare.

Descompunerea termică a permanganatului de potasiu se desfășoară potrivit ecuației stoechiometrice:



De menționat că astfel de reacții, care pot fi prezentate în mod global sub forma:



(unde $\text{R}_{(s)}$ reprezintă reactantul solid, iar $\text{P}_{(s)}^1$ și $\text{P}_{(g)}^2$ — produși în faza solidă și, corespunzător, gazoasă), la care interacțiunea chimică nu este influențată de difuzie, se numesc topochemice.

Pentru reacțiile topochemice este caracteristică creșterea accelerată a vitezei de reacție până la atingerea unei valori maxime, apoi scăderea ei anulându-se, când întreaga cantitate de reactant s-a descompus. Curba cinetică a unor astfel de reacții are forma de sigmoidă (vezi figura 11.50). Aceasta se explică prin faptul că reacția topochemică începe, de regulă, într-un număr mic de zone pe suprafața reactantului cu reactivitate înaltă. În decursul reacției

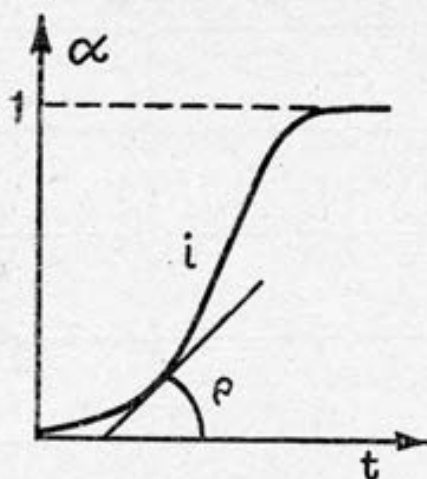


Fig. 11.50. Curba cinetică de descompunere termică a solidelor

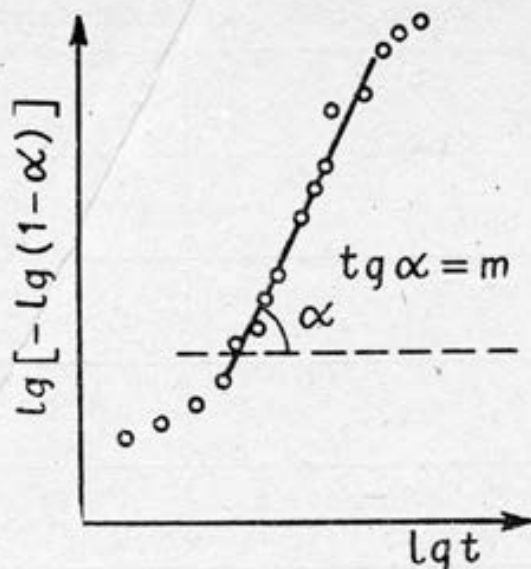


Fig. 11.51. Determinarea grafică a constantei empirice m

are loc extinderea zonelor de reacție (ceea ce cauzează mărirea vitezei de reacție), care, la un moment dat (când $t = t_{\max}$), ocupă toată suprafața reactantului, iar ca rezultat viteza de reacție devine maximă (vezi figura 11.50). Scăderea vitezei de reacție, când $t > t_{\max}$, este cauzată de reducerea suprafeței globale a zonelor de reacție.

Întrucât reacțiile topochemice se desfășoară numai la suprafața reactantului solid, viteza de reacție nu poate fi caracterizată prin schimbul în timp al concentrației lui.

Evoluția procesului de descompunere a solidelor se caracterizează din punct de vedere experimental cu ajutorul parametrului adimensional, denumit grad de descompunere (α):

$$v = \frac{d\alpha}{dt} \quad (11.404)$$

unde:

$$\alpha = N_t / N_0 \quad (11.405)$$

N_0 , N_t — cantitatea de solid inițială (la $t = 0$) și descompusă către timpul t . Așadar, valorile parametrului α sunt cuprinse în intervalul (0—1). Deci viteza de reacție $\frac{d\alpha}{dt}$ reprezintă cantitatea de solid — exprimată în fracțiuni de unitate — care se descompune în unitatea de timp.

Una din ecuații care permite calculul constantei de viteză la studiul cineticii reacțiilor topochemice a fost dedusă de Erofeev. Forma ei finală poate fi prezentată astfel:

$$\alpha = 1 - e^{-kt^m} \quad (11.406)$$

unde: k — constanta de viteză; t — timpul pentru valoarea corespunzătoare α ; m — constantă empirică.

Prezentând ecuația (II.406) sub forma:

$$\lg [-\lg(1-\alpha)] = \lg k + m \lg t \quad (\text{II.407})$$

din graficul $\lg [-\lg(1-\alpha)] = f(\lg t)$ se determină valoarea constantei m (vezi figura II.51). Cunoscând valoarea m , prin expresia (II.407) se calculează constanta de viteză ($\lg k$). În raport cu intervalul de timp utilizat, poate fi calculată constanta de viteză a procesului «accelerat» sau de «frânare» (vezi figurile II.50, II.51). Determinând valorile constantelor de viteză la două temperaturi (pentru aceeași valoare a constantei m), poate fi calculată și energia de activare a reacției topochimice, utilizând ecuația (II.81) (când sunt cunoscute constantele de viteză la trei sau mai multe temperaturi, pentru determinarea energiei de activare se utilizează metoda grafică, vezi figura II.11).

Un alt mod de determinare a constantei de viteză are la bază ecuația vitezei exprimată astfel:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k\alpha(1-\alpha) \quad (\text{II.408})$$

Prin integrarea ecuației (II.408), se obține expresia:

$$\ln \frac{\alpha}{1-\alpha} = kt + \text{const} \quad (\text{II.409})$$

cunoscută sub denumirea de legea lui Prout și Tompkins.

Ecuația (II.409) conduce la un grafic forma căruia este reprezentată în figura II.52.

Din pantele dreptelor AB și BC pot fi calculate constantele de viteză k_1 și k_2 pentru perioada de «accelerare» și, respectiv, de «frânare» a procesului de descompunere. Energia de activare (a procesului de «accelerare» sau de «frânare») se calculează ca și în cazul descris mai sus (utilizând valorile constantelor de viteză ale procesului determinate la diferite temperaturi, vezi ecuația (II.81)).

De menționat că pentru reacția de descompunere termică a permanganatului de potasiu gradul de avansare se poate aprecia măsurând — în condiții izobar-izotermice — volumul de gaz eliberat. În baza datelor obținute se trasează curba cinetică $V=f(t)$ și se

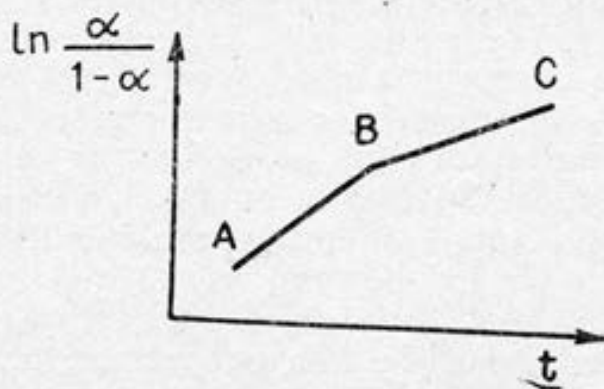


Fig. II.52. Dependența $\ln \frac{\alpha}{1-\alpha} = f(t)$ pentru procesul de descompunere termică a permanganatului de potasiu

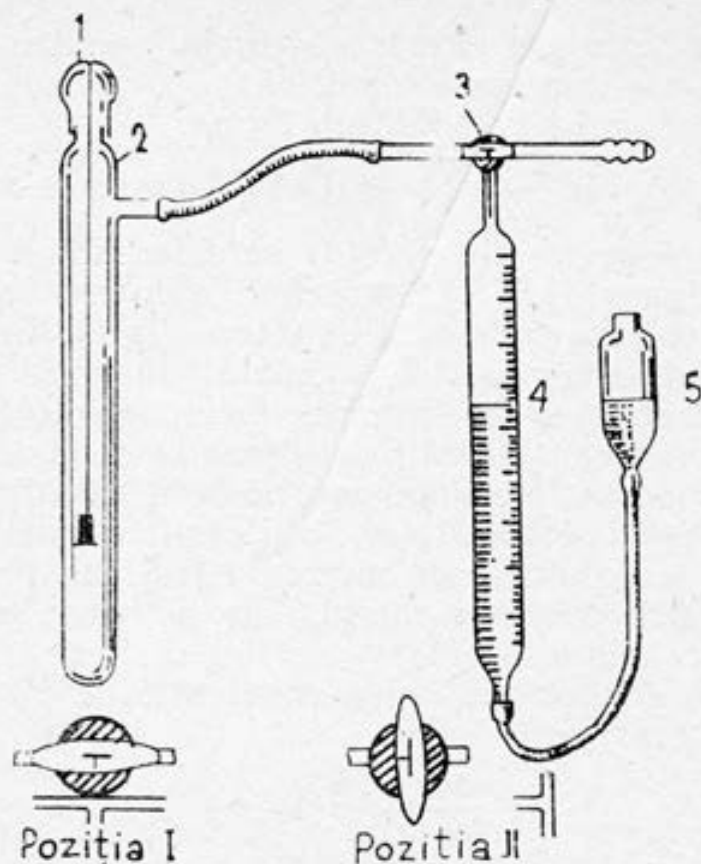


Fig. II.53. Schema instalației pentru studierea cineticii reacțiilor topochemice

calculează $\alpha = V_t/V_\infty$ pentru diferite intervale de timp (unde V_t și V_∞ reprezintă volumul de oxigen eliberat către timpul t și corespunzător la terminarea reacției), apoi se determină valorile $1-\alpha$ ș. a. m. d. (vezi tabelele II.110 și II.111).

Deci, pentru studiul cinetic al reacției de descompunere termică a permanganatului de potasiu poate fi folosită metoda volumetrică.

Modul de lucru

Utilajul și reactivii: instalații care includ dispozitiv pentru înregistrarea volumului de gaz (figura II.53 sau II.54); permanganat de potasiu (0,1—0,4 g pentru fiecare experiență).

Varianta I. Experiența se efectuează la instalația, schema căreia este reprezentată în figura II.53. Mai întâi la termostată se stabilește temperatura la care se va desfășura reacția (de la 510 K până la 560 K, după indicația profesorului). Pentru aceasta la termometrul de contact se fixează temperatura corespunzătoare (vezi anexa) și termostatul se conectează la sursa de curent. Apoi în termostată se introduce reactorul 2 pentru termostatarea lui în decurs de 10—15 min la temperatura de reacție. În acest timp la balanța analitică se cântăresc 0,2—0,4 g de KMnO_4 (după indicația profesorului). Apoi robinetul 3 se stabilește în poziția I și se echilibrează nivelurile lichidului din biureta gradată 4 și tubul de nivel. În continuare cu atenție se introduce în reactor biuxul de fier cu permanganat

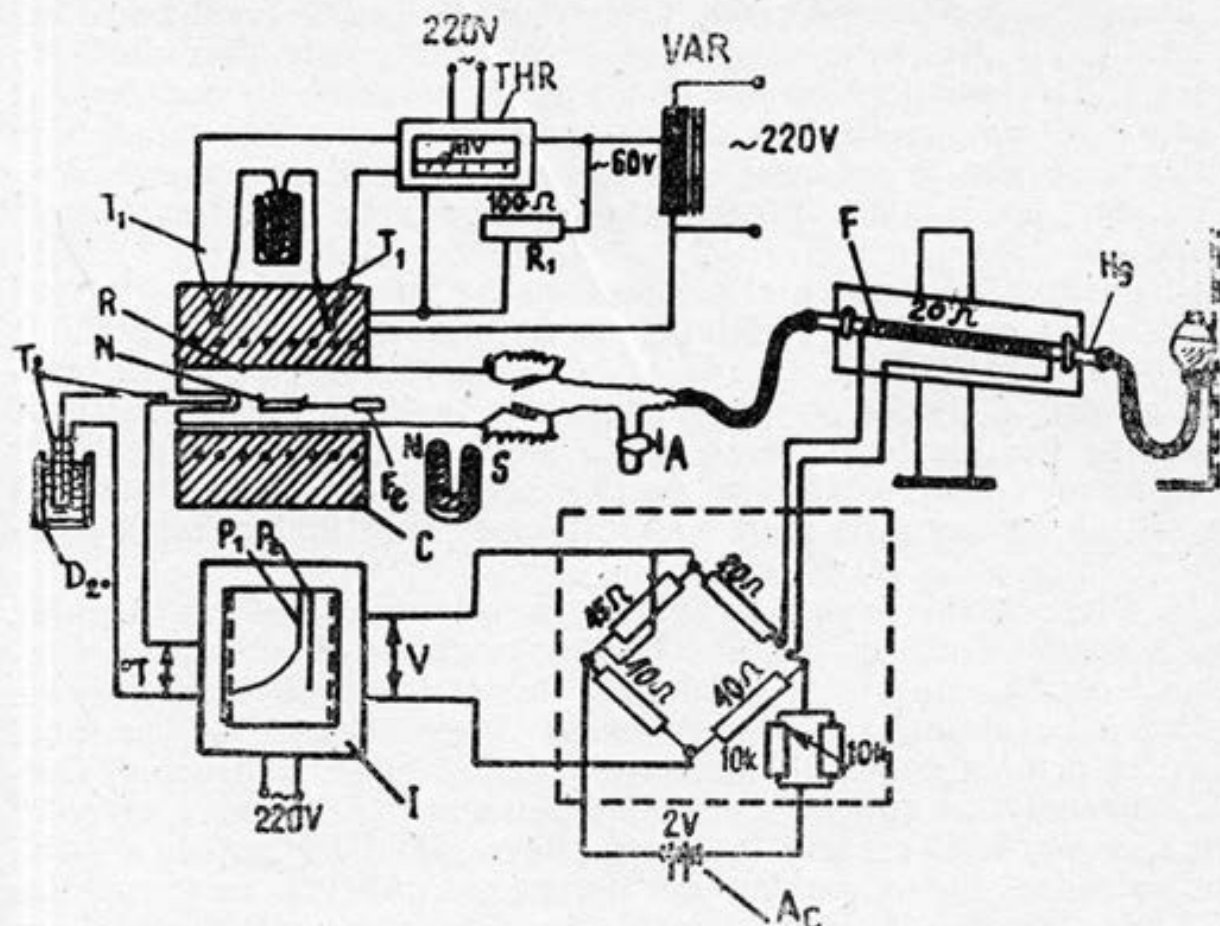


Fig. II.54. Schema instalației pentru studierea cineticii procesului de descompunere termică a permanganatului de potasiu prin înregistrarea încontinuu a volumului de gaz degajat

de potasiu, se urmărește ca șliful *I* să se închidă ermetic, iar robinetul *3* se stabilește în poziția II și concomitent se cronometrează timpul (acest moment se consideră începutul reacției). Înregistrarea volumului de oxigen eliminat din reactor se efectuează peste fiecare 2 min la fel ca și în lucrarea D.1 (vezi pag. 361). Experimenta se termină când în decurs de 10–15 min din mediul de reacție nu se mai elimină oxigen. Datele experimentale și cele calculate se introduc în tabelul II.110.

Valoarea constantei *m* se determină prin metoda grafică, care se trasează în baza ecuației (II.407). Valorile $\lg k$ se calculează utilizând ecuația (II.407). Pentru calculul valorii energiei de activare se folosește ecuația (II.81).

Tabelul II.110. Evaluarea constantelor *m*, *k* și *E*

Cantitatea de KMnO_4 este de ... g;
 $T = \dots \text{K}$.

<i>t</i> , s	$\lg t$	V_t , cm ³	V_∞ , cm ³	$\alpha = \frac{V_t}{V_\infty}$	$1 - \alpha$	$-\lg(1 - \alpha)$	$\lg [-\lg(1 - \alpha)]$	$\lg k$
--------------	---------	-------------------------	------------------------------	---------------------------------	--------------	--------------------	--------------------------	---------

Se trasează graficul $\lg [-\lg(1 - \alpha)] = f(\lg t)$;
 $m = \dots$
 $E = \dots$

Varianta II*. Înregistrarea volumului de gaz se realizează cu ajutorul unui dispozitiv simplu, a cărei schiță este prezentată în figura II.54 (specificul constă în faptul că volumul de gaz degajat în urma descompunerii termice se înregistrează încontinuu, deci în acest caz se pun în evidență și detaliile de pe curbele cinetice $V = f(t)$, care pot fi omise în cazul când aceste curbe sunt trasate prin puncte).

Dispozitivul experimental comportă trei părți:

1. Partea centrală a instalației o constituie reactorul R , alcătuit dintr-un tub de sticlă rezistentă la acțiunea căldurii, plasat în cuptorul electric C . Proba se introduce în nacela N , care este legată de miezul de fier moale P , încastrat în sticlă. Acționând din exterior cu un magnet asupra miezului de fier, proba poate să fie introdusă sau scoasă din zona de reacție — cu temperatura mai ridicată — fără a deschide șliful reactorului.

II. Dispozitivul pentru înregistrarea volumului de gaz degajat. Acesta constă dintr-un tub de sticlă cu secțiunea constantă, în interiorul căruia este plasat axial firul de platină F . Reactorul poate comunica cu atmosfera, dacă robinetul A este deschis, și cu tubul de sticlă prin intermediul unei conducte flexibile din cauciuc. Cealaltă extremitate a tubului de sticlă este racordată la un rezervor în formă de pară și a cărui înălțime este reglabilă. Firul de platină este introdus într-o punte Wheatstone alimentată cu tensiunea de 2 V furnizată de acumulatorul Ac . Tensiunea de dezechilibru a punții este înregistrată de către penița P_1 a înregistratorului I . Penița P_2 , a aceluiași înregistrator, fixează temperatura în reactor prin intermediul termocuplului de fier—constantan T_2 .

III. Dispozitivul de reglare a temperaturii din reactor. Cuptorul electric este alimentat cu ajutorul unui autotransformator variabil VAR la tensiunea de 60 V prin intermediul rezistenței R_1 (100 Ω).

Termoregulatorul THR (tip Automatika), prevăzut cu un releu cu mercur, scurtcircuitează, respectiv introduce, în circuit rezistența R_1 întrucât tensiunea generată de termocuplul T_1 este mai mică sau mai mare decât cea afișată pe cadran. În acest mod se mărește sau se micșorează intensitatea curentului în circuitul de alimentare, după cum temperatura cuptorului tinde să scadă sau să crească în raport cu valoarea prescrisă. Se asigură astfel menținerea constantă a temperaturii în intervalul 50—300°C cu precizia de $\pm 0,5^\circ\text{C}$.

În prima parte a lucrării (când se folosește varianta II) se va proceda la etalonarea scalei termoregulatorului și a înregistratorului în unități de temperatură. Pentru aceasta se deschide șliful și se introduce în reactor rezervorul unui termometru gradat de la 0° la 300°C. Reperul termoregulatorului se plasează la diviziunea 2 și se conectează sistemul de alimentare cu curent alternativ al cuptorului, autotransformatorului și înregistratorului (poziția indicată). Când becul cu neon al termoregulatorului se aprinde și

* Descrișă în: E. Segal ș. a. *Cinetica stărilor de agregare și cinetica chimică (lucrări practice)*. București, 1988.

se stinge cu regularitate, se poate considera că sistemul de reglare al temperaturii a intrat în regim staționar. În aceste condiții se notează indicațiile termometrului — care trebuie să se mențină constante cu o precizie de $\pm 0,5^\circ$ — și cele ale înregistratorului, mV. Aceste operații se repetă plasând succesiv reperul termoregulatorului în pozițiile 3, 4 și 4, 5. Deplasarea reperului se face numai când acesta se află în partea inferioară a cadranului, deoarece în caz contrar se poate deteriora axul milivoltmetrului. Cu datele obținute se trasează diagramele $Z=f(T)$ și $Z'=f'(T)$, unde Z și Z' reprezintă poziția reperului pe cadranul termoregulatorului ($Z=2; 3; 4; 5$), respectiv indicațiile înregistratorului, mV, (reperul de culoare roșie) T desemnează valoarea temperaturii în reactor, indicată de termometru.

În partea a II-a a lucrării se va înregistra curba descompunerii termice a permanganatului de potasiu la temperatura de 540 K. Din diagrama $Z=f(T)$ se determină poziția Z la care se plasează reperul termoregulatorului pentru ca în reactor să se mențină o temperatură de circa 540 K. După fixarea reperului în poziția Z , în nacelă se cântărește o cantitate de aproximativ 100 mg permanganat de potasiu, se alimentează puntea, conectându-se la bornele acumulatorului, regiând înălțimea rezervorului, se introduce mercur în tub, astfel încât acesta să acopere firul de platină pe o distanță reprezentând aproximativ $3/4$ din lungimea acestuia;

— cu ajutorul potențiometrului de 45 Ω , se echilibrează puntea (poziția de nul a peniței), iar cu cel de 10 K Ω se fixează valoarea intensității curentului în punte, astfel încât atunci când mercurul se deplasează de la o extremitate la alta a firului de platină, penița înregistratorului să parcurgă întreaga scală;

— se introduce nacela cu proba și miezul de fier moale în zona rece a reactorului și se închid șliful, precum și robinetul A;

— se comandă derularea hârtiei înregistratorului;

— cu ajutorul magnetului se acționează asupra miezului de fier moale, deplasându-se proba în zona încălzită a reactorului.

Gazul degajat în urma descompunerii termice dezlocuiește mercurul din tub, eliberând treptat firul de platină. Aceasta echivalează cu introducerea în brațul de 20 Ω al punții a unei rezistențe suplimentare, proporțională cu volumul gazului degajat. Valoarea tensiunii de dezechilibrare a punții este înscrisă pe diagrama înregistratorului, obținându-se o curbă de felul celei prezentate în figura II.55.

Când procesul de descompunere încetează, se întrerupe derularea hârtiei înregistratorului, se deschide robinetul A cu grijă și se scot nacela și miezul de fier.

Se repetă experiența la temperatura de 560 K, după care se deconectează aparatele.

Pentru interpretarea diagramelor obținute în scopul verificării legii lui Prout—Tompkins, datele experimentale și calculate se introduc în tabelul de forma

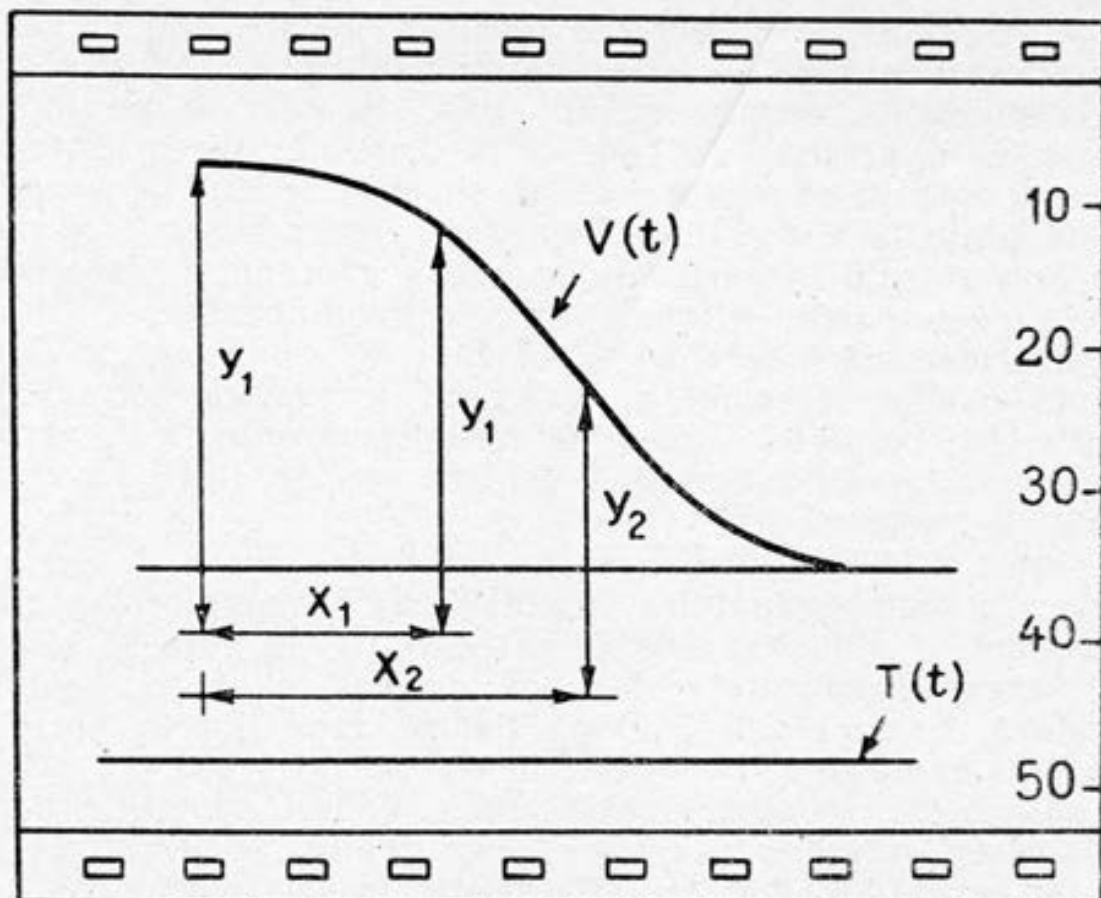


Fig. 11.55. Graficul tensiunii de dezechilibrare

Nr.	$Y, \text{ cm}$	$1-\alpha = \frac{Y}{Y_0}$	α	$\frac{\alpha}{1-\alpha}$	$\lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$	$X, \text{ cm}$	$t = \frac{X}{2}, \text{ min}$
1							
2							
3							
4							
5							
10							

unde Y și X reprezintă ordonatele, respectiv abscisele punctelor (1; 2; 3; 4; 5, ...) considerate pe curba înregistrării (vezi figura 11.55) cu ajutorul datelor din tabel se trasează graficele $1-\alpha=f(t)$ și $\ln \frac{\alpha}{1-\alpha}=f(t)$ pentru cele două temperaturi. Valoarea exactă a temperaturii probei în decursul procesului de descompunere se determină cu ajutorul diagramei $Z'=f'(T)$ și curbei trasate de înregistrator. Ultima reprezentare conduce la un grafic de forma celui schițat în figura 11.52 ($\lg(\alpha/1-\alpha)=f(t)$), ceea ce arată că ecuația (II.409) descrie satisfăcător cinetica procesului de descompunere termică a permanganatului de potasiu. Din pantele dreptelor AB și BC se calculează constantele de viteză k_1 și k_2 pentru perioadele de «accelerare» și, respectiv, de «frânare» ale procesului de des-

compunere. Cu ajutorul relației (II.407) se calculează constanta de viteză și corespunzător energia de activare. Dacă se dispune de un număr mai mare de date, se trasează graficul Arrhenius: $\lg k = f(1/T)$. (Pot fi calculate valorile E_1 și E_2 pentru perioadele de «accelerare» și, respectiv, de «frânare», utilizând valorile corespunzătoare ale constantelor).

BIBLIOGRAFIE

1. Murgulescu I. G., Segal E., Onescu T., Introducere în chimie fizică: Vol. II, 2. Cinetică chimică și cataliză. București, 1981.
2. Niac G., Schönberger E. Chimie fizică. București, 1970. Vol. III.
3. Eremin E. N. Osnovî himiceskoi kinetiki. M., 1976.
4. Emanueli N. M., Knorre D. G. Kurs himiceskoi kinetiki. M., 1984.
5. Kurs fiziceskoi himii / Pod. red. Ia. I. Ghenasimova. M., 1969. Vol. II.
6. Pancenkov G., M., Lebedev V. P. Himiceskaia kinetika i kataliz. M., 1985.
7. Berezin I. V., Klesov A. A. Prakticeskii kurs himiceskoi i fermentativnoi kinetiki. M., 1976.
8. Praktikum po fiziceskoi himii / Pod red. S. V. Gorbaciova. M., 1974.
9. Prakticeskie rabotî po fiziceskoi himii / Pod red. C. P. Mișcenko, A. A. Ravdelea. L., 1961.
10. Praktikum po fiziceskoi himii / Pod red. N. K. Vorobiova. M., 1975.
11. Balezin S. A. Praktikum po fiziceskoi i kolloidnoi himii. M., 1972.
12. Șatalov A. Ia. Marșakov I. K. Praktikum po fiziceskoi himii. M., 1975.
13. Malahova A. Ia. Praktikum po fiziceskoi i kolloidnoi himii. Minsk, 1974.
14. Praktikum po fiziceskoi himii / Pod red. I. V. Kudreașovoi M., 1986.
15. Segal E., Fătu D., Mincu G., Demetrescu I., Mihalcea I., Salageanu I. Lucrări practice de cinetica stărilor de agregare și cinetica chimică. București, 1988.
16. Hillabrand M., Volanschi E. Lucrări practice de chimie fizică, București, 1990.
17. Isac V., Hurduc N. Chimie fizică. Cinetică chimică și cataliză. Chișinău, 1994.

Capitolul III.1

CONDUCTIBILITATEA ELECTRICA A SOLUȚIILOR DE ELECTROLIȚI

III.1.1. Noțiuni teoretice de bază

Curentul electric în electroliți este transportat de ioni, intensitatea curentului electric fiind rezultanta deplasării anionilor și cationilor.

În cazul soluțiilor de electroliți, conductibilitatea electrică este datorată migrării ionilor în soluția dată. Pentru evitarea complicațiilor legate de fenomenul de difuzie, în studiul conductibilității electrice a soluțiilor, prin deplasarea ionilor trebuie evitată apariția unui gradient de potențial chimic.

Pentru soluțiile de electroliți, care sunt conductori de ordinul II, nu se pot efectua măsurători de rezistență electrică în curent continuu, deoarece se produce polarizarea electrozilor, soldată cu modificarea continuă a rezistenței. Se impune efectuarea măsurărilor în curent alternativ, având frecvență destul de ridicată și reproductibilă, pentru a elimina efectele menționate mai sus. Ca și pentru conductorii metalici, rezistența electrică a soluției se definește prin relația:

$$R = \rho \frac{l}{s} \quad (\text{III.1})$$

în care: ρ — rezistivitatea; l — lungimea conductorului (în cazul soluției distanța între electrozi); s — suprafața secțiunii conductorului (suprafața imersată a electrodului). Rezistența electrică se măsoară în ohmi (Ω), iar inversul rezistenței definește conductanța electrică a soluției, $G = 1/R$, care se măsoară în Ω^{-1} , unitate care în Sistemul Internațional (SI) poartă numele de siemens (S). Inversul rezistivității, $1/\rho$, definește conductivitatea electrică a soluției, notată de obicei cu κ . Rezistivitatea electrică are ca dimensiune $\Omega \cdot m$ (conform relației (III.1)), iar conductivitatea electrică se va exprima în S/m. Deci, dacă în relația (III.1) avem în vedere că $1/\rho = \kappa$, iar $1/R = G$, se obține:

$$G = \kappa \frac{s}{l} \quad (\text{III.2})$$

Din relația (III.2) rezultă că κ reprezintă conductanța unei coloane de soluție aflate între doi electrozi paraleli, aflați la distanța $l=1$ m și a cărei secțiune $s=1$ m². Atât relația (III.1), cât și relația (III.2) arată că rezistența și, respectiv, conductanța depind de geometria celulei, dimensiunile electrozilor și distanța dintre ei, încât practic totdeauna se determină constanta vasului conductometric, sau mai exact a celulei conductometrice, definită ca fiind:

$$c = \frac{l}{s} \text{ (m}^{-1}\text{)} \quad (\text{III.3})$$

Pentru compararea conductibilității electrice a soluțiilor de electroliți, nu este suficientă numai normalizarea geometriei, ce conduce la definirea conductivității electrice (electrozi cu suprafața de 1 m², situați la distanța de 1 m), ci și normalizarea concentrației. Pentru aceasta, conductivitatea se împarte la z_+v_+c , unde c reprezintă numărul de moli de electrolit în unitatea de volum a soluției, z_+ este valența cationului, iar v_+ reprezintă numărul de cationi rezultați la disocierea unei molecule de electrolit:

$$\Lambda = \frac{\kappa}{cZ_+v_+} = \frac{\kappa}{c|Z_-|v_-} \quad (\text{III.4})$$

Mărimea Λ poartă numele de conductivitate echivalentă, ea reprezentând conductivitatea electrică a unui volum de soluție de electrolit, care conține un mol de echivalenți de electrolit și se află între doi electrozi ce au înălțimea de un metru și sunt amplasați la distanța de un metru unul de altul. Dimensiunea sa, conform relației de definiție, va fi m²S/mol cu concentrația c exprimată în mol/m³.

Dacă se consideră soluția unui electrolit binar, curentul electric va fi transportat de cationi și anioni și, ținând cont că în cazul definirii conductivității electrice potențialul chimic al speciei încărcate nu se modifică, adică $\mu_i=0$, se va defini un flux de migrație I , ca fiind numărul de particule ce migrează prin unitatea de suprafață în unitatea de timp prin relația:

$$I = - \frac{Z_i}{|Z_i|} u_i c_i \text{grad } \varphi \quad (\text{III.5})$$

unde: c_i — concentrația ionilor de tip i ; φ — potențialul electric; u_i — mobilitatea electrică a ionului de tip i și definește viteza de mișcare a ionului, la valoarea intensității câmpului electric E egală cu unitatea ($E=1$ V/m). Dacă viteza de deplasare a ionilor de tip i este v_i , m/s, iar intensitatea câmpului electric este E , atunci:

$$u_i = \frac{v_i}{E} \text{ (m}^2\text{/s} \cdot \text{V)} \quad (\text{III.6})$$

Astfel, pe baza celor menționate mai sus, putem scrie:

$$J_+ = -u_+ c_+ \text{grad } \varphi; \quad J_- = +u_- c_- \text{grad } \varphi \quad (\text{III.7})$$

Ținând cont de definirea densității de curent i și a fluxului de migrație, se poate scrie:

$$\begin{aligned} i &= z_+ e N_A J_+ + z_- e N_A J_- = \\ &= -z_+ F u_+ c_+ \text{grad } \varphi - |z_-| F u_- c_- \text{grad } \varphi \end{aligned} \quad (\text{III.8})$$

Condiția de electroneutralitate poate fi dată sub forma:

$$z_+ c_+ = |z_-| c_- = \alpha z_+ v_+ c = \alpha |z_-| v_- c \quad (\text{III.9})$$

încât relația (III.8) devine:

$$i = -\alpha v_+ z_+ c F (u_+ + u_-) \text{grad } \varphi \quad (\text{III.10})$$

Pe de altă parte, densitatea de curent poate fi exprimată plecând de la legea lui Ohm:

$$I = U/R; \quad i = I/s = U/(R_s) = U/(\rho l) = k \frac{U}{l} \quad (\text{III.11})$$

dar $E = U/l$, iar $E = -\text{grad } \varphi$ încât se obține:

$$i = -\kappa \text{grad } \varphi$$

Din relația (III.4) se obține $\kappa = z_+ v_+ \Lambda c$, încât:

$$i = -z_+ v_+ \Lambda c \text{grad } \varphi \quad (\text{III.12})$$

Comparând relațiile (III.10) și (III.12), obținem:

$$\Lambda = \alpha F (u_+ + u_-) \quad (\text{III.13})$$

Dacă vom nota:

$$\lambda_+ = F u_+ \quad \text{și} \quad \lambda_- = F u_- \quad (\text{III.14})$$

conductivitatea echivalentă Λ va fi dată de expresia:

$$\Lambda = \alpha (\lambda_+ + \lambda_-) \quad (\text{III.15})$$

unde λ_+ și λ_- definesc conductivitățile ionice echivalente. La diluție infinită, se vor defini conductivitatea echivalentă limită Λ^0 a electrolitului ($\alpha=1$) și, respectiv, conductivitățile ionice limită λ_+^0 și λ_-^0 , relația (III.15) devenind:

$$\Lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0 \quad (\text{III.16})$$

relație ce poartă numele de legea migrării independente a ionilor, obținută de Kohlrausch pe cale empirică, mai fiind cunoscută sub denumirea de a doua lege a lui Kohlrausch.

În teoria disocierii electrolitice a lui Arrhenius s-a presupus că conductivitatea ionică echivalentă nu depinde de concentrație ($\lambda_i = \lambda_i^0$), deosebirea dintre Λ și Λ^0 fiind atribuită numai disocierii parțiale a electrolitului, astfel se poate scrie:

$$\Lambda = \alpha \Lambda^0 \quad (\text{III.17})$$

Totuși, pentru soluțiile electrolitelor tari, valorile lui α calculate pe baza relației (III.17) nu coincid cu rezultatele obținute prin alte metode. Pentru soluții diluate ale electrolitelor tari uni-univalenți s-a obținut de către Kohlrausch relația empirică:

$$\Lambda = \Lambda^0 - \text{const} \sqrt{c} \quad (\text{III.18})$$

care se află în contradicție cu teoria lui Arrhenius. Relația (III.18) mai este cunoscută sub numele de prima lege a lui Kohlrausch. O relație de formă similară cu relația (III.18), a fost obținută pe cale teoretică de Debye, Hückel și Onsager, care au arătat că interacțiunile ion—ion conduc la micșorarea mobilității ionilor, punând în evidență apariția a două efecte de frânare și anume: a) efectul de relaxare; b) efectul electroforetic. Forma ecuației Debye-Hückel-Onsager este următoarea:

$$\Lambda = \Lambda^0 - (A + B\Lambda^0) \sqrt{c} \quad (\text{III.19})$$

în care mărimile A și B poartă numele constantele Onsager și conțin tocmai contribuția celor două efecte, datorate interacțiunii ion—ion. Pentru electrolitii uni-univalenți, disociați parțial, ecuația Debye-Hückel-Onsager este de forma:

$$\Lambda = \alpha [\Lambda^0 - (A + B\Lambda^0) \sqrt{\alpha c}] \text{ sau } \Lambda = \alpha \Lambda' \quad (\text{III.20})$$

$$\Lambda' = \Lambda^0 - (A + B\Lambda^0) \sqrt{\alpha c}$$

Rezultă că gradul de disociere α este numeric egal cu raportul Λ/Λ' , și nu cu Λ/Λ^0 așa cum a fost definit de Arrhenius (care în teoria sa neglijează forțele de interacțiune ion—ion). Din relația (III.20) rezultă că pentru valorile lui $\alpha \ll 1$, așa cum este cazul electrolitelor slabi, $\Lambda' = \Lambda^0$, încât formula propusă de Arrhenius în astfel de cazuri se poate utiliza.

În concluzie se poate spune că conductivitatea echivalentă atât a electrolitelor slabi, cât și a celor tari, crește o dată cu creșterea diluției; pentru cei slabi creșterea este datorată avansării gradului de disociere iar pentru cei tari datorată modificării mobilității ionilor.

III.1.2. Conductibilitatea electrică a soluțiilor neapoase de electroliti

Conductibilitatea electrică a soluțiilor neapoase este definită, ca și în cazul soluțiilor apoase, de concentrația ionilor și mobilitatea lor; ea depinde de viscozitate și permitivitatea electrică a me-

diului. Pentru soluțiile neapoase de electroliți este specific fenomenul denumit anomalia conductibilității electrice care constă în aceea că la creșterea concentrației electrolitului conductivitatea echivalentă în solvenți caracterizați de o permitivitate electrică coborâtă trece printr-un minim, apoi urmează o ușoară creștere. Acest fenomen se explică prin formarea perechilor și asociațiilor ionice. Asociațiile apar mai ales în solvenții caracterizați de o permitivitate electrică coborâtă și conduc la apariția în soluție a compușilor complecși moleculari și ionici. Apariția în soluție a perechilor ionice, alături de moleculele nedisociate de electrolit, conduce la o scădere mai pronunțată a conductivității electrice. În soluții concentrate este posibilă formarea de triade ionice, apariția lor permittând explicarea minimului și maximului de pe curba ce redă dependența conductivității echivalente de diluție.

Capacitatea solventului de a modifica gradul de disociere a electrolitului depinde de permitivitatea sa electrică: cu cât ea este mai mare, cu atât vor disocia mai multe molecule de electrolit. Diluția V , care corespunde minimului conductivității electrice, și permitivitatea electrică ϵ a solventului, sunt corelate prin relația:

$$\epsilon V^{1/3} = \text{const} \quad (\text{III.21})$$

Pentru solvenții neapoși, conductivitatea echivalentă depinde de viscozitatea solventului, o dată cu creșterea acesteia conductivitatea echivalentă scade. Efectul dat este descris de relația:

$$\Lambda^0 \eta_0 = \text{const} \quad (\text{III.22})$$

care mai poartă numele de regula Walden-Pisarjevski și în care η_0 este viscozitatea solventului pur. Această regulă este respectată pentru ionii de rază mare, care depășesc dimensiunile moleculei solventului organic. Pentru ionii de dimensiuni mici, regula numită nu se respectă, deoarece în solvenți diferiți, ionii sunt solvatați în mod diferit.

Influența permitivității electrice și viscozității asupra mobilității ionilor este descrisă de relația:

$$\Lambda^0 \eta_0 = A e^{-B/\epsilon} \quad (\text{III.23})$$

unde A și B sunt constante empirice.

Conductivitatea echivalentă, care include efectul viscozității mediului, poartă numele de conductivitate echivalentă corectată, Λ_k , care va fi:

$$\Lambda_k = \Lambda (\eta / \eta^0) \quad (\text{III.24})$$

în care η și η^0 reprezintă viscozitățile soluției date și, respectiv, la diluție infinită.

III.1.3. Dependența conductivității echivalente de temperatură

Conductivitatea electrică a soluțiilor de electroliți crește o dată cu mărirea temperaturii, în timp ce viscozitatea soluției scade conform relației:

$$\eta_T = \eta_0 e^{-E_\eta/RT} \quad (\text{III.25})$$

prin aceasta scade rezistența care se opune la deplasarea ionilor și viteza de migrare a lor spre electrozi crește. Dependența conductivității echivalente de temperatură se exprimă prin relația:

$$\Lambda_T^0 = A e^{-E_A/RT} \quad (\text{III.26})$$

unde: A — constantă care nu depinde de temperatură; E_A — energia de activare a procesului ce determină viteza de deplasare a ionilor. Diferențiind relația (III.26), în raport cu temperatura, obținem:

$$\frac{d \ln \Lambda^0}{dT} = \frac{1}{\Lambda^0} \frac{d \Lambda^0}{dT} = -\frac{E_A}{RT^2} \quad (\text{III.27})$$

iar forma integrală va fi:

$$\ln \Lambda^0 = -\frac{E_A}{RT} + \text{const} \quad (\text{III.28})$$

Dacă se integrează în limitele de la T_1 la T_2 , atunci se obține:

$$\ln \frac{\Lambda_{T_2}^0}{\Lambda_{T_1}^0} = -\frac{E_A}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] \quad (\text{III.29})$$

Influența temperaturii asupra conductivității echivalente pentru soluții infinit diluate poate fi redată de ecuația empirică:

$$\Lambda_T^0 = \Lambda_{298}^0 [1 + \alpha(T-298) + \beta(T-298)^2] \quad (\text{III.30})$$

unde: Λ_T^0 , Λ_{298}^0 — conductivitățile echivalente limită la temperatura T și, respectiv, 298 K; α , β — constante caracteristice pentru solventul dat. Într-un interval îngust de temperatură, constanta β poate fi neglijată; valoarea lui α pentru diferiți ioni, cu excepția ionilor H^+ și HO^- , este cuprinsă în domeniul 0,016—0,022, în funcție de tipul electrolitului. Diferențiind ecuația (III.30) în raport cu temperatura și neglijând valoarea lui β pentru un interval îngust de temperatură, obținem expresia:

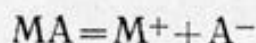
$$\frac{1}{\Lambda^0} \frac{d \Lambda^0}{dT} = \alpha \quad (\text{III.31})$$

și, prin urmare, energia de activare va fi:

$$E_A = \alpha RT^2 \quad (\text{III.32})$$

III.1.4. Legea diluției a lui Ostwald

Pentru electroliții slabi, care disociază conform reacției:



constantă de disociere $K_{c,d}$ poate fi redată prin relația:

$$K_{c,d} = \frac{c_{M^+} + c_{A^-}}{c_{MA}} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} \quad (\text{III.33})$$

sau, ținând cont de legătura stabilită de Arrhenius între gradul de disociere și conductivitățile echivalente (relația (III.17)), obținem:

$$K_{c,d} = \frac{\Lambda^2 c}{\Lambda^0 (\Lambda^0 - \Lambda)} \quad (\text{III.34})$$

relație ce este cunoscută sub numele de legea diluției a lui Ostwald. Ea poate fi adusă sub forma:

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda^0} + \frac{\Lambda c}{K_{c,d} \Lambda^{02}} \quad (\text{III.35})$$

Această relație arată că pentru electroliții slabi, dependența $1/\Lambda = f(\Lambda c)$ va reprezenta o dreaptă a cărei pantă va fi $1/(K_{c,d} \Lambda^{02})$. Mărimea Λ^0 se obține prin extrapolarea acestei dependențe la concentrație zero, încât constanta de disociere a electrolitului slab se poate calcula cu relația:

$$K_{c,d} = \frac{\text{tg} \alpha}{\Lambda^{02}} \quad (\text{III.36})$$

Deși se consideră că valorile lui Λ^0 și $K_{c,d}$ sunt constante și nu depind de concentrația soluției de electrolit, ci numai de temperatură și natura electrolitului, chiar în cazul electroliților slabi, nu trebuie neglijată diferența ce apare între activitatea termodinamică și concentrație, încât în cazul calculelor riguroase trebuie considerată constanta de disociere $K_{a,d}$, definită prin activitățile termodinamice:

$$K_{a,d} = \frac{a_{M^+} + a_{A^-}}{a_{MA}} = \frac{c_{M^+} \cdot c_{A^-}}{c_{MA}} \frac{f_{M^+} + f_{A^-}}{f_{MA}} \quad (\text{III.37})$$

în care f_{M^+}, f_{A^-}, f_{MA} sunt factorii de activitate a ionilor și, respectiv, a moleculelor nedisociate de electrolit. Deoarece $f_{M^+} f_{A^-} = f_{\pm(MA)}^2$, unde $f_{\pm(MA)}$ este factorul de activitate mediu al electrolitului MA, se poate scrie:

$$K_{a,d} = K_{c,d} \frac{f_{\pm(MA)}^2}{f_{MA}} \quad (\text{III.38})$$

Dar valoarea lui f_{MA} pentru soluții diluate, de obicei, este unu, astfel putem scrie:

$$K_{a,d} = K_{c,d} f_{\pm(MA)}^2 \text{ sau } pK_a = pK_c - 2 \lg f_{\pm(MA)} \quad (\text{III.39})$$

Pentru calcularea factorului de activitate mediu putem utiliza legea limită Debye-Hückel:

$$\lg f_{\pm(MA)} = -|z_+ z_-| h \sqrt{I} \quad (\text{III.40})$$

unde: h — o constantă egală cu: $h = 1,825 \cdot 10^6 (eT)^{-3/2}$, în care e este permitivitatea electrică relativă a solventului; z_+ , z_- — sarcinile ionilor; I — tăria ionică a soluției definită prin relația:

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \quad (\text{III.41})$$

unde c_i este concentrația fiecărui ion prezent în soluție, iar z_i reprezintă sarcina ionului. La calcularea tăriei ionice a soluției, trebuie luată în considerare concentrația reală a ionilor, astfel că $c_i = \alpha c$. Desigur că utilizarea legii limită Debye-Hückel impune ca soluția să fie diluată, iar rezultatele vor fi în concordanță cu datele experimentale când ionii din soluție sunt de valență inferioară.

Lucrarea 1

Măsurarea conductivității electrice a soluțiilor de electroliți

Una din metodele electrochimice cele mai răspândite în studiul proprietăților soluțiilor de electroliți, caracterizată de o mare precizie a datelor ce le furnizează, este metoda conductometrică, care constă în măsurarea conductivității electrice a sistemului considerat. Ea permite studierea proprietăților soluțiilor de electroliți în orice solvent, pe domenii mari de temperatură, presiune și concentrație. Cunoscând conductivitatea electrică, se pot determina mobilitatea ionilor și dependența acestora de concentrație, iar din aceasta se poate calcula, de exemplu, constanta de asociere a electrolitului.

Măsurarea conductivității electrice a soluțiilor de electroliți se realizează cu ajutorul punții Kohlrausch. Acest dispozitiv reprezintă, de fapt, o punte Wheatstone alimentată în curent alternativ. Puntea Kohlrausch se utilizează în mod curent în măsurătorile de laborator și constă dintr-un fir omogen AB calibrat, pe care se poate deplasa un contact mobil C , un generator de curent alternativ de frecvență audio G (de frecvență $2 \cdot 10^3 \div 3 \cdot 10^3$ Hz), un telefon T , o cutie de rezistențe etalon R_c și o celulă R_x ce conține soluția de electrolit, așa cum este prezentat în figura II.29.

Schema de compensație a punții Kohlrausch se bazează pe uti-

lizarea legii lui Kirchhoff, conform căreia în punctul A curentul se ramifică prin conductorii ACB și ADB . Notând intensitatea curentului de-a lungul conductorului ADB cu I_1 , iar de-a lungul lui ACB cu I_2 și exprimând căderea de tensiune pe porțiunea rețelei prin produsul intensității și rezistența corespunzătoare, obținem:

$$I_1 R_x = I_2 AC \quad \text{și} \quad I_1 R = I_2 CB \quad (III.42)$$

Egalitățile de mai sus corespund condiției de echilibru a punții; absența curentului în porțiunea CD se realizează prin alegerea corespunzătoare a rezistenței R_c și poziției contactului mobil de pe firul AB . Pe baza egalităților din relația (III.42), se poate scrie:

$$R_x = R_c \frac{AC}{CB} = R_c \frac{R_1}{R_2} \quad (III.43)$$

unde R_x este rezistența electrică a soluției de electrolit. Ținând cont de relația (III.1) și definirea conductivității electrice, obținem:

$$\kappa = \frac{1}{s} \frac{1}{R_x} = \frac{C}{R_x} = C \frac{1}{R_c} \frac{R_2}{R_1} \quad (III.44)$$

în care $C = l/s$ pentru o celulă dată are o valoare constantă, definind tocmai constanta celulei conductometrice; C și κ sunt deocamdată necunoscute, conductivitatea electrică κ se poate afla numai după ce s-a aflat constanta celulei conductometrice C .

Pentru determinarea constantei celulei conductometrice se utilizează soluții standard, ale căror conductivități sunt cunoscute pe un interval mare de temperatură. Ca soluție standard frecvent se utilizează soluția apoasă de KCl , ale cărei conductivități pentru diferite concentrații și temperaturi sunt prezentate în tabelul III.1.

Intr-un flacon cotate de 50 ml se prepară o soluție apoasă 0,01 m de KCl , folosind apă bidistilată și KCl recristalizată și calcinată. Celula conductometrică se spală foarte bine, de cel puțin trei ori cu apă bidistilată, apoi se clătește de trei ori cu soluția de analizat. Introducând soluția de analizat în celulă, urmează termostatarea la temperatura dorită (timpul de termostatare fiind de 20—30 min), se conectează celula în puntea Kohlrausch și se măsoară rezistența soluției. La măsurare trebuie alese trei valori ale rezistenței R_c , când punctul mobil C se află în partea de mijloc a firului AB . Pentru fiecare valoare a lui R_c se va calcula R_x utilizând relația (III.43), diferența dintre măsurători nu trebuie să depășească 2—3 Ω . Constanta celulei conductometrice se va calcula cu relația:

$$C = \kappa_{\text{stand}} \cdot R_x \quad (III.45)$$

Tabelul III.1. Valorile conductivităților electrice, $S \cdot m^{-1}$, ale soluțiilor apoase de KCl la diferite concentrații, $mol \cdot l^{-1}$, și temperaturi T , $^{\circ}C$

T, $^{\circ}C$	C, mol/l		
	0,01	0,10	1,00
0	0,07751	0,7154	6,543
18	0,12226	1,1191	9,820
20	0,12757	1,1667	10,202
25	0,14114	1,2886	11,173

Rezultatele determinărilor experimentale se vor trece într-un tabel de forma:

Nr. det.	T, $^{\circ}C$	c_{sol} , mol/l	R_c , Ω	R_x , Ω	κ_{sol} , S/m	C, l/m
----------	----------------	-------------------	------------------	------------------	----------------------	--------

Pe baza datelor obținute se stabilește valoarea constantei celulei conductometrice, cu care în continuare se pot determina pe baza relației (III.44) conductivitățile electrice și ale altor soluții de electroliți. Exactitatea măsurărilor depinde de starea suprafeței electrozilor celulei, de obicei aceasta se platinează, ceea ce conduce la mărirea suprafeței de lucru.

Celulele conductometrice în care se introduc soluțiile de electrolit a căror rezistență electrică dorim să o măsurăm au forme variate (figura III.1).

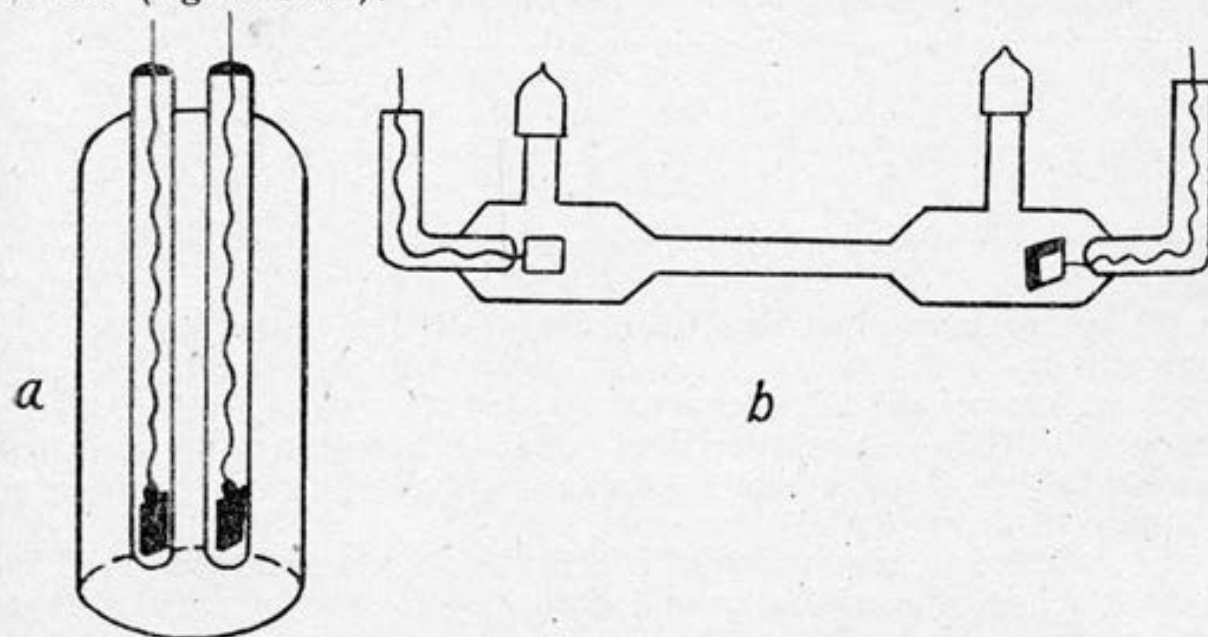


Fig. III.1. Tipuri de celule conductometrice

Menționăm că în locul generatorului de curent alternativ, se preferă utilizarea unui oscilator electronic, deoarece are avantajul producerii unui curent alternativ de frecvență dorită și de formă sinusoidală practic perfectă. Există aparate moderne pentru măsurarea conductivității electroliților, care iau în considerare toate particularitățile conductorilor de ordinul II și care dau rezultate foarte exacte.

Lucrarea 2

Studiul dependenței conductivității electrice a soluțiilor de electroliți de concentrație

Pentru determinarea conductivității electrice, în lucrarea de față, se vor utiliza aceleași aparatură și metodă de lucru ca și în lucrarea 1.

a) Dependența conductivității și conductivității echivalente de concentrație ale electroliților tari.

Se assemblează instalația prezentată în figura II.29, verificând contactele, se va tampona cu vată imbibată cu etanol firul *AB* pe care se deplasează contactul mobil *C*. Se pregătește celula conductometrică, în care inițial se introduce apă bidistilată, căreia i se va determina conductivitatea electrică. Pentru apa bidistilată păstrată în vase de cuarț sau de argint la 291 K, $\kappa = 4,4 \cdot 10^{-6}$ S/m, în timp ce pentru apa distilată $\kappa = 1 \cdot 10^{-4}$ S/m, datorată influenței dizolvării CO_2 și NH_3 , cât și sticlei vasului în care este păstrată. Pentru determinarea conductivității electrolitului, se vor determina conductivitatea soluției și conductivitatea apei care se va scădea din cea a soluției. Conductivitatea apei se va determina la $R_c = 10; 20; 30 \cdot 10^3 \Omega$, ceea ce va permite o estimare a sa suficient de exactă. Datele obținute se vor trece într-un tabel de forma:

Nr. det.	<i>T</i> , °C	<i>R_c</i> , Ω	<i>R_x</i> , Ω	κ_{apei} , S/m	Observații
-------------	------------------	-----------------------------	-----------------------------	---------------------------------	------------

Se vor prepara cinci soluții apoase de KCl în intervalul de concentrații de la 0,1 la 0,001 m. Se determină conductivitatea electrică a acestor soluții, începând cu soluția cea mai diluată. În cazul soluțiilor electroliților tari, doar la concentrații mici este necesar să se facă corecția pentru conductivitatea electrolitului, ținând cont de conductivitatea apei.

Se calculează conductivitățile echivalente ale soluțiilor analizate pe baza relației (III.4), după care datele se vor trece în tabelul de forma:

Nr. det.	c , mol/l	$c^{1/2}$	R_c , Ω	R_x , Ω	κ , S/m	Δ , m^2 S/mol	Obser- vații
-------------	----------------	-----------	---------------------	---------------------	-------------------	---------------------------	-----------------

Se reprezintă un grafic în coordonatele: $\kappa \div c$ și $\Delta \div c^{1/2}$, iar prin extrapolarea dreptei $\Delta = f(c^{1/2})$ la $c=0$ se determină conductivitatea echivalentă limită a KCl (conform relației (III.18)).

b) Conductivitatea echivalentă limită a electroliților slabi.

Pentru determinarea conductivității echivalente limită a electroliților slabi se folosește legea migrării independente a ionilor a lui Kohlrausch, care, de exemplu pentru soluția de acid acetic, se scrie sub forma:

$$\Lambda_{\text{CH}_3\text{COOH}}^\circ = \lambda_{\text{H}^+}^\circ + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^\circ \quad (\text{III.46})$$

Însă un electrolit slab, chiar la diluții foarte mari, nu este complet disociat, de aceea pentru determinarea conductivității echivalente limită se utilizează conductivitățile echivalente limită ale electroliților tari. Astfel pentru exemplul de mai sus se poate scrie:

$$\Lambda_{\text{CH}_3\text{COOH}}^\circ = \Lambda_{\text{HCl}}^\circ + \Lambda_{\text{CH}_3\text{COONa}}^\circ - \Lambda_{\text{NaCl}}^\circ \quad (\text{III.47})$$

De aceea pentru obținerea $\Lambda_{\text{CH}_3\text{COOH}}^\circ$ se vor determina conductivitățile echivalente limită ale celor trei soluții de electroliți tari: HCl, NaCl și CH_3COONa , așa cum s-a arătat la punctul a).

c) Determinarea constantei de disociere a unui electrolit slab prin metoda conductometrică.

Conform legii diluției a lui Ostwald, expresia constantei de disociere pentru electroliți slabi este dată de relația (III.34), din care rezultă că pentru calcularea sa este necesară cunoașterea conductivităților echivalente.

Partea experimentală constă în pregătirea de soluții apoase ale unui acid slab (la recomandarea cadrului didactic) de concentrații: 0,1; 0,03; 0,01; 0,003; 0,001 m, cărora li se determină conductivitățile electrice. Considerând conductivitatea apei, se calculează conductivitățile echivalente ale soluțiilor analizate. Datele experimentale și cele calculate se vor tabela sub forma:

Temperatura de lucru ...

c , mol/l	κ_{sol}	κ_{apei}	Δ	$1/\Delta$	Δc	$K_{c,d}$
----------------	-----------------------	------------------------	----------	------------	------------	-----------

Pentru determinarea constantei de disociere, legea diluției a lui Ostwald se va utiliza sub forma (III.35), din reprezentarea gra-

fică $1/\Lambda = f(\Lambda c)$, se obține $1/\Lambda^0$, valoarea lui Λ^0 comparându-se cu cea calculată din tabele pe baza relației (III.16), iar din panta dreptei se calculează $K_{c,d}$ pe baza relației (III.36).

Lucrarea 3

Studiul influenței temperaturii
asupra conductivității echivalente
și viscozității soluțiilor de electroliți
în apă și amestecuri apă—solvent organic

Intr-o celulă de construcție specială, așa cum este prezentată în figura III.2, se va determina constanta acesteia în același mod cum este prezentat în lucrarea 1. Apoi se spală foarte bine dispozitivul de lucru și se introduc 10 ml soluție de electrolit de concentrație cunoscută, solventul utilizat fiind fie apa, fie un solvent organic sau amestecul acestuia cu apa. Cu o pară de cauciuc, prin intermediul robinetului 1, se aspiră soluția în ambele bule 2 și 3 ale viscozimetrului, astfel încât soluția să ajungă deasupra nivelu-

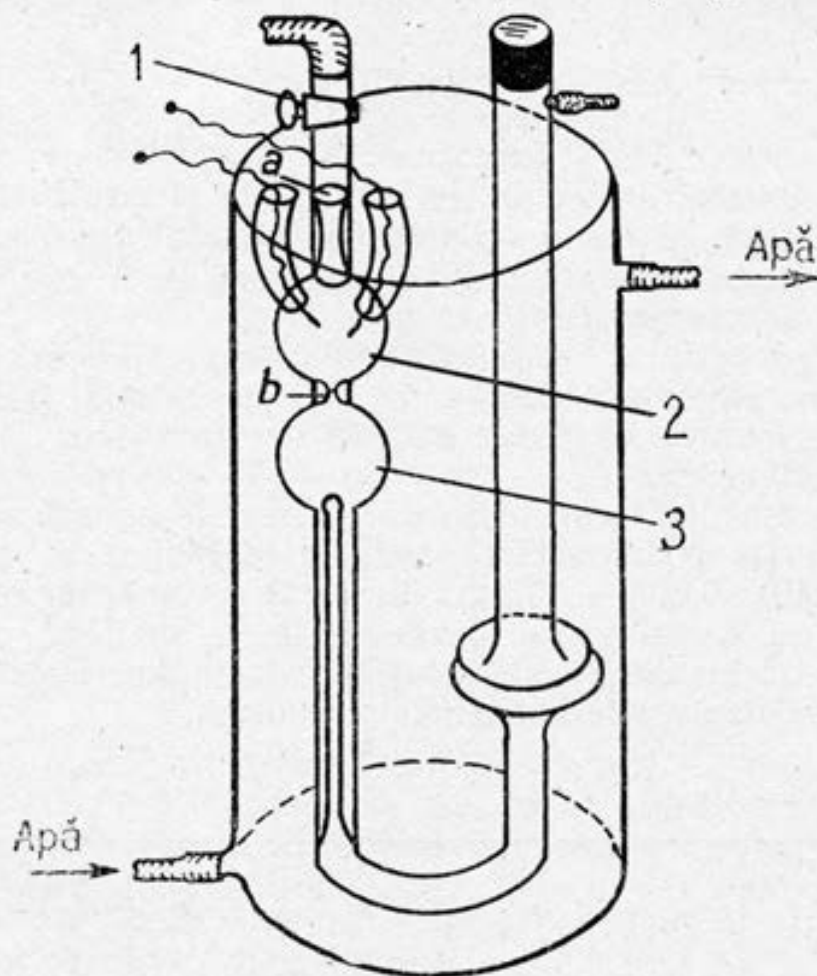


Fig. III.2. Dispozitiv pentru determinarea conductibilității electrice și viscozității soluțiilor de electroliți: 1 — robinetul; 2—3 — bule ale viscozimetrului; a, b — repere

lui a și să nu conțină bule de gaz. Se închide robinetul 1 și se determină conductivitatea soluției la diferite temperaturi. Dispozitivul de lucru se află într-un termostat, prin intermediul unui termometru de contact cu care este prevăzut acesta stabilindu-se temperatura dorită. Termostatarea trebuie să aibă loc cel puțin 5—7 min și numai după aceea se încep măsurătorile. Intervalul de temperatură care se utilizează de obicei este: $15\div 80^{\circ}\text{C}$.

Concomitent, la aceleași temperaturi la care se determină conductivitatea soluției, se determină și viscozitatea sa. Pentru aceasta se deschide robinetul 1 și se cronometrează timpul de curgere a soluției între reperele a și b . Pentru una și aceeași soluție operația se repetă de, cel puțin, trei ori, încât timpii de curgere t_i să nu difere cu mai mult de o secundă. Viscozitatea soluției se calculează pe baza relației:

$$\eta = \eta_{\text{H}_2\text{O}} \frac{t_1 \rho_2}{t_2 \rho_1} \quad (\text{III.48})$$

unde: η , $\eta_{\text{H}_2\text{O}}$ — viscozitățile soluției și, respectiv, a apei; t_1 , t_2 — timpii de curgere a soluției și, respectiv, a solventului (a apei); ρ_1 , ρ_2 — densitățile soluției și, corespunzător, a solventului pur (a apei). În cazul când se utilizează alt solvent, în loc de $\eta_{\text{H}_2\text{O}}$ se ia viscozitatea acelui solvent. Densitățile și viscozitatea solventului se pot lua din tabele, iar pentru temperaturile netabelate se aduc corecțiile necesare.

Pe baza datelor experimentale obținute, se calculează conductivitatea și conductivitatea echivalentă a electrolitului. Din valorile calculate ale viscozității soluției și cele ale solventului (din tabele), la diferite temperaturi, se calculează conductivitatea echivalentă corectată Λ_k , conform relației (III.24). Se va construi graficul dependenței $\ln \eta' = f(1/T)$ și din panta drepte se va calcula energia de activare a curgerii vâscoase, utilizând relația (III.25). Pe baza relației (III.29) se va calcula energia de activare a conductivității, care se va compara cu cea obținută prin metoda grafică din dependența $\ln \Lambda = f(1/T)$, conform relației (III.28). Rezultatele determinărilor experimentale se vor trece în tabele (corespunzător fiecărei concentrații) de forma:

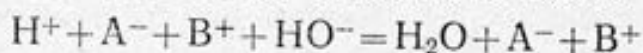
Electrolit ...
Solvent ...
Concentrația soluției ...

T , K	R_x , Ω	κ , S/m	Δ , $\text{m}^2 \text{ S/mol}$	$\ln \Lambda$	$1/T$	E_{Λ} , J/mol
------------	---------------------	-------------------	--	---------------	-------	--------------------------

T , K	$1/T$	t_2 , s	t_1 , s	η'_2 , Pa·s	η'_1 , Pa·s	$\ln \eta'_1$	E_{η} , J/mol
------------	-------	--------------	--------------	---------------------	---------------------	---------------	-----------------------

III.1.5. Titrarea conductometrică

Metoda stabilirii punctului de echivalență, bazată pe determinări de conductivități electrice ale soluțiilor, poartă numele de titrare conductometrică. La baza acestei metode stă relația (III.4), conform căreia conductivitatea electrică este proporțională cu concentrația ionilor din soluție. Să analizăm principiul metodei de exemplu titrării unui acid tare HA cu o bază tare BOH:



Deoarece ionii H^+ posedă o mobilitate ridicată, la adăugare de BOH, inițial ca urmare a înlocuirii ionilor H^+ cu ionii B^+ mai puțin mobili, conductivitatea electrică a soluției scade. În punctul de echivalență, κ atinge valoarea minimă, iar adăugarea în continuare de titrant va conduce la creșterea lui κ , deoarece apar ioni hidroxil și cationi B^+ .

Utilizând relația (III.4), vom arăta că între conductivitate și volumul de titrant adăugat, în primă aproximare, se observă o dependență liniară. Fie a concentrația soluției inițiale de acid HA, iar volumul V în procesul de titrare nu s-a modificat considerabil, ceea ce este posibil prin utilizarea unei soluții relativ concentrate de BOH. Să adăugăm soluției acide x echivalenți gram BOH ($x < a$). Conductivitatea soluției formate va fi:

$$\kappa = 0,001 (c_{\text{H}^+} \lambda_{\text{H}^+} + c_{\text{A}^-} \lambda_{\text{A}^-} + c_{\text{B}^+} \lambda_{\text{B}^+}) \quad (\text{III.49})$$

unde: $c_{\text{H}^+} = (a-x)/V$; $c_{\text{A}^-} = a/V$; $c_{\text{B}^+} = x/V$, încât:

$$\kappa = 0,001 \left(\frac{a-x}{V} \lambda_{\text{H}^+} + \frac{a}{V} \lambda_{\text{A}^-} + \frac{x}{V} \lambda_{\text{B}^+} \right) \quad (\text{III.50})$$

Deoarece: $0,001 (\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{A}^-}) a/V$ este egală cu conductivitatea inițială a acidului κ_{HA} , se poate scrie:

$$\kappa = \kappa_{\text{HA}} - 0,001 (\lambda_{\text{H}^+} - \lambda_{\text{B}^+}) x/V \quad (\text{III.51})$$

De aici rezultă că dependența dintre κ și cantitatea de bază adăugată este liniară cu panta:

$$\frac{d\kappa}{dx} = -0,001 \frac{\lambda_{\text{H}^+} - \lambda_{\text{B}^+}}{V} \quad (\text{III.52})$$

definită prin conductivitățile echivalente ale ionilor H^+ și B^+ . Ecuația curbei de titrare conductometrică, când $x > a$, se obține în mod analog, dacă se pleacă de la soluția BOH de concentrație dată, care se titrează cu acid. Și în cazul dat se obține că dependența dintre conductivitate și cantitatea de titrant este liniară, iar panta dreptei acestei dependențe va fi:

$$\frac{dx}{dx} = 0,001 \frac{\lambda_{HO^-} - \lambda_{A^-}}{V} \quad (III.53)$$

definită prin valorile λ_{HO^-} și λ_{A^-} , fiind mai mică în valoare absolută decât prima. După cum s-a și menționat, dependența dintre conductivitatea electrică a soluției și volumul de titrant adăugat poartă numele de curba titrării conductometrice. Curba pentru titrarea unui acid tare cu o bază tare este prezentată în figura III.3. Această dependență este idealizată, deoarece nu a considerat că în apropierea punctului de echivalență influențează disocierea moleculelor de apă în H^+ și HO^- asupra valorii conductivității electrice. Punctul de echivalență se obține prin extrapolarea porțiunilor liniare ale curbei de titrare conductometrică, punctul de intersecție al lor fiind tocmai punctul de echivalență.

La efectuarea titrării conductometrice nu este necesară calibrarea celulei, deoarece în acest caz se urmărește doar determinarea punctului de echivalență. Ceea ce este important să se aibă în vedere este ca volumul soluției să nu crească considerabil în timpul titrării, întrucât conductivitatea va scădea ca urmare a diluării. Din acest motiv, după posibilități, se utilizează titrant de concentrație mai ridicată.

Curba titrării conductometrice a unei baze tari cu un acid tare, este evident că va trebui să fie analoagă cu cea prezentată în figura III.3, iar raportul pantelor celor două ramuri va fi invers, deoarece: $\lambda_{H^+} > \lambda_{HO^-}$.

La titrarea unui acid dibazic, caracterizat de valori suficient de diferite ale constantelor de disociere în cele două trepte, pe curba titrării conductometrice vor apărea două frânturi, care corespund celor două stadii ale neutralizării.

În cazul titrării unui acid slab cu o bază tare, conductivitatea la

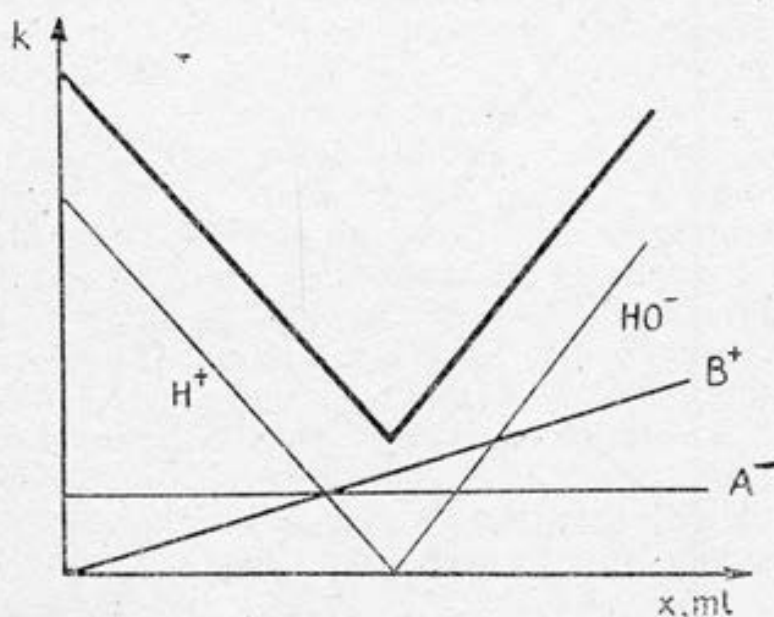


Fig. III.3. Curba titrării conductometrice a unui acid tare cu o bază tare

început scade, ca urmare a neutralizării, iar apoi, datorită apariției sării ușor disociabile, dreapta neutralizării se curbează și pe curba de titrare apare un minim uniform, ceea ce îngreunează determinarea punctului de neutralizare. Prin urmare, titrarea acizilor foarte slabi cu baze tari este mai avantajoasă, întrucât conductivitatea începe brusc să crească liniar pe măsura adăugării titrantului, în soluție apărând sarea acidului slab, bun conducător de electricitate. După punctul de echivalență, variația curbei de titrare este mai abruptă, din cauza apariției excesului ionilor HO^- . Punctul de echivalență se determină cu suficientă exactitate pe calea extrapolării liniare, la intersecția celor două porțiuni care au pante diferite. De aceea la titrarea unui acid relativ slab uneori se va introduce un adaos, care va reduce disocierea acestuia (de exemplu adăugarea de alcool în soluția apoasă), obținându-se apoi prin titrare o curbă similară titrării conductometrice a acizilor foarte slabi. Cazurile analizate de titrare conductometrică sunt ilustrate în figura III.4.

Titrarea conductometrică se utilizează cu succes în determinarea punctului de echivalență, în principal, în reacțiile de substituție și în reacțiile care conduc la formarea de precipitat sau ioni complecși, răi conducători de electricitate.

E de menționat cazul titrării conductometrice, când adăugarea de titrant, practic, nu modifică conductivitatea soluției până la punctul de echivalență, deoarece are loc înlocuirea unui ion cu al-tul de conductivitate apropiată (figura III.4, dreapta 7). În această

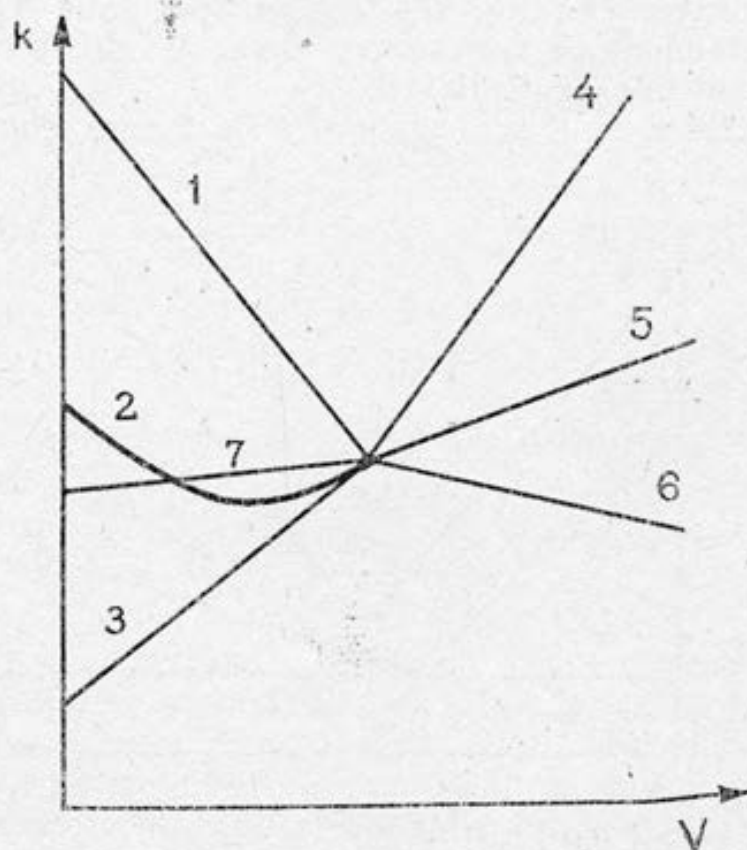


Fig. III.4. Curbe de titrare conductometrică tipice

situație, determinarea punctului de echivalență este mai dificilă decât în titrarea acido-bazică, întrucât curbele de titrare au o pantă mai mică. Este necesar, de asemenea, să se considere că la titrarea în care se formează precipitat, sunt posibile erori considerabile, dacă precipitatul format absoarbe ionii soluției.

Urmărirea titrării conductometrice se poate realiza cu o precizie mai mare când se utilizează așa-numitele metode de înaltă frecvență, fără electrozi. În acest caz, celula ce conține soluția de analizat este introdusă între două plăci metalice, care constituie rețeaua de tip condensator, sau în interiorul unei bobine de inducție, care constituie o rețea de inducție. Impedanța unor astfel de sisteme se determină prin aplicarea unui curent alternativ de frecvență de la câțiva MHz până la zeci de MHz. Modificările chimice din celulă, la titrare, influențează asupra impedanței. Prin măsurătorile la înaltă frecvență se reușește să se identifice cu o exactitate mai mare sfârșitul titrării decât prin titrarea obișnuită la joasă frecvență.

Particularitățile titrării conductometrice, din care subliniem posibilitatea aplicării sale în orice condiții de presiune și temperatură, titrarea soluțiilor color și incolore, care nu este posibilă prin metodele obișnuite cu indicator, gradul ridicat de precizie, posibilitatea controlului continuu, asigură acestei metode de studiu un domeniu larg de aplicabilitate.

Lucrarea 4

Determinarea punctului de echivalență și a concentrației soluțiilor de electroliți prin titrare conductometrică

În celula conductometrică se introduce un volum determinat din soluția de analizat. Celula este conectată în schema prezentată în figura II.29. Deasupra vasului se fixează biureta cu soluția de titrant (compoziția și concentrația acesteia, cât și compoziția și volumul soluției de analizat sunt indicate de cadrul didactic). În soluția de analizat se introduce și un agitator magnetic, care după montarea instalației se pune în funcțiune, urmând să se măsoare rezistența soluției de analizat. Momentul echilibrării ramurilor punții prezentată în figura II.29 se obține prin schimbarea poziției uneia din rezistențele punții cu ajutorul unor fișe montate pe capac, astfel încât să se obțină minimul de sunet în telefon. Reamintim că ramurile punții sunt constituite de rezistența soluției R_x , rezistența variabilă R_c , aleasă cu ajutorul fișelor, și două rezistențe R_1 și R_2 , al căror raport se determină prin introducerea a două fișe în locașurile respective pe capacul punții, acest raport menținându-se constant în timpul efectuării titrării.

În cursul titrării, după adăugarea fiecărei porțiuni de titrant, se efectuează măsurarea rezistenței soluției prin metoda descrisă

mai sus. Valorile obținute se înregistrează într-un tabel de forma:

Temperatura de lucru ...
Volumul soluției de analizat ...

Volumul de titrant adăugat	R_c	R_1/R_2	R_x	$\%_{sol}$	Observații
-------------------------------	-------	-----------	-------	------------	------------

Pe baza datelor din tabel se construiește graficul dependenței $\%_{sol}$ în funcție de volumul de titrant adăugat, se determină poziția punctului de echivalență și se calculează concentrația soluției de analizat cu relația:

$$V_x c_x = V_T c_T \quad (III.54)$$

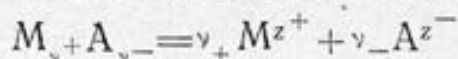
în care: V_x și V_T reprezintă volumul soluției de analizat și, corespunzător, volumul de titrant adăugat; c_x și c_T — concentrația soluției de analizat și, respectiv, a soluției titrantului (în normalități).

Titrare conductometrică a soluției de analizat se efectuează de două ori; prima dată — pentru determinarea aproximativă a poziției punctului de echivalență, a doua oară pentru determinarea exactă. Astfel se va efectua titrarea acidului (sau a bazei) tare sau acidului slab, a amestecului de acid (sau bază) tare și acid slab și a sărurilor. În toate cazurile sistemul de lucru, volumul soluției de analizat, soluția de titrant și concentrația acestora vor fi indicate de cadrul didactic.

Lucrarea 5

Determinarea solubilității și a funcțiilor termodinamice de dizolvare a unei sări greu solubile prin metoda conductometrică

La dizolvarea unei sări greu solubile într-un solvent dat, se va stabili un echilibru între forma dizolvată și cea nedizolvată:



care la o temperatură dată, va fi caracterizat de o constantă de disociere. Dependența constantei de disociere de temperatură este dată de ecuația van't Hoff. Din dependența de temperatură a constantei de disociere, se pot calcula o serie de funcții termodinamice ale procesului de dizolvare, cum ar fi: energia liberă Gibbs, entalpia de dizolvare, entropia de dizolvare. Acest lucru poate fi folosit în studiul solubilității compușilor greu solubili. Dependența solubilității de temperatură poate fi exprimată prin relația:

$$\frac{d \ln S}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (\text{III.55})$$

unde: ΔH — căldura de dizolvare; S — solubilitatea, care se identifică cu concentrația soluției saturate, mol/l. Forma integrală a ecuației (III.55) permite calcularea căldurii de dizolvare, în caz că sunt cunoscute solubilitățile S la două temperaturi, conform relației:

$$\ln \frac{S_{T_2}}{S_{T_1}} = \frac{\Delta H}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] \quad (\text{III.56})$$

Dacă vom considera sarea greu solubilă de forma MA , într-o soluție saturată a acestei sări, între sarea solidă și soluția saturată se stabilește echilibrul: $MA(s) = M^+ + A^-$. Expresia constantei de echilibru pentru acest proces va fi de forma (III.37), în care a_{MA} va fi activitatea termodinamică a sării solide. La o temperatură dată, produsul $a_{M^+} \cdot a_{A^-}$ este constant și poartă numele de produs de solubilitate P_s , încât:

$$P_{s, MA} = a_{M^+} \cdot a_{A^-} \quad (\text{III.57})$$

Considerând că la valori mici ale solubilității, factorii de activitate a anionilor și cationilor sunt egali cu unitatea, produsul de solubilitate poate fi definit în funcție de concentrațiile anionilor și cationilor din soluția saturată:

$$P_{s, MA} = c_{M^+} \cdot c_{A^-} \quad (\text{III.58})$$

Experimental, inițial se va pregăti soluția saturată a unei sări greu solubile, mojarând o mică cantitate din aceasta, care se va introduce într-un flacon iometric și se va spăla de două—trei ori cu apă distilată, pentru îndepărtarea impurităților ușor solubile. Apoi peste aceasta se introduc 100 ml apă bidistilată și, închizând flaconul, se agită continuu timp de 20 min. Suspensia obținută se filtrează, iar precipitatul se utilizează pentru prepararea soluției saturate. Se pregătește încă o probă de soluție saturată în același mod, suspensia obținută se filtrează peste precipitatul depus pe filtru. O astfel de filtrare evită formarea unei soluții suprasaturate a sării greu solubile.

Soluția obținută se introduce în celula pentru determinarea conductivității electrice, care se află în termostatul, a cărui temperatură este bine stabilită și se măsoară rezistența soluției. Precipitatului din flacon i se adaugă apă distilată și prin agitare continuă se introduce în termostatul reglat de această dată la o temperatură mai ridicată. Soluția cu precipitat se ține în termostat 20 min, se lasă să se depună precipitatul, iar soluția se introduce în vasul pentru determinarea conductivității electrice, măsurându-se rezistența soluției. Apoi se evaluează constanta vasului conductometric și conductivitatea apei, utilizată la prepararea soluțiilor saturate.

Conductivitățile apei se determină la temperaturile efectuării

măsurătorilor pentru soluția saturată, iar conductivitatea sării va fi:

$$\kappa_{\text{sare}} = \kappa_{\text{sol}} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}}$$

Conductivitatea echivalentă a soluției saturate a sării greu solubile se poate considera egală cu conductivitatea echivalentă limită, care se calculează cu relația (III.30). Apoi se calculează solubilitatea sării S , mol/l, pe baza relației:

$$S = \kappa_{\text{sare}} \cdot 1000 / \Lambda^0$$

Determinând solubilitatea la două temperaturi, se calculează funcțiile termodinamice de dizolvare: ΔH^0 , ΔG^0 și ΔS^0 .

Dacă s-au determinat solubilitățile la 3—4 temperaturi, calculele se pot efectua grafic. Se va construi graficul $\ln S = f(1/T)$ și din panta drepte se va calcula ΔH^0 . Se va construi graficul dependenței solubilității de temperatură.

Capitolul III.2

NUMERE DE TRANSPORT ALE IONILOR ÎN SOLUȚIE

III.2.1. Definirea numerelor de transport

În soluția de electrolit transportul cantității de electricitate este efectuat de ioni, fiecare tip de ioni transportând o cantitate definită de electricitate, în funcție de cantitatea ionilor de tip dat în soluție, de valența lor și viteza de deplasare în câmpul electric.

Datorită mobilității lor diferite, anionii și cationii nu participă în mod egal la transportul cantității de electricitate în soluție. Participarea ionilor la transportul electricității în soluție este caracterizată prin numerele de transport, introduse de Hittorf (1853). Numărul de transport al cationului sau anionului (t_+ , t_-), dintr-un electrolit dat, reprezintă fracțiunea din cantitatea totală de electricitate transportată de cationi și, respectiv, de anioni, definindu-se prin relația:

$$t_i = \frac{q_i}{q} \quad (\text{III.59})$$

Dacă se ține cont de faptul că $q = It$, unde I este intensitatea curentului, iar t reprezintă timpul de electroliză, și de legea generală a electrolizei, se poate scrie:

$$t_i = \frac{I_1 t}{It} = \frac{\frac{I_1 t}{F}}{\frac{It}{F}} = \frac{\text{nr. de moli de echivalenți de ioni tip „i” transportați}}{\text{nr de faraday consumați în timpul electrolizei}} \quad (\text{III.60})$$

Cantitatea totală de electricitate consumată în timpul electrolizei, exprimată în faraday, mai poartă numele de pierdere faradaycă p_F . Pe baza relației (III.10), numărul de transport se mai poate defini astfel:

$$t_+ = \frac{i_+}{i} = \frac{u_+}{u_+ + u_-} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} \quad (\text{III.61})$$

și respectiv:

$$t_- = \frac{i_-}{i} = \frac{u_-}{u_+ + u_-} = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} \quad (\text{III.62})$$

Pe baza relațiilor de definiție, se constată că în soluția unui electrolit binar $t_+ + t_- = 1$.

Dacă vom avea în vedere relația (III.60), se poate spune că pentru determinarea numerelor de transport este necesar să se cunoască cantitatea de specie ionică (în moli echivalenți) transportată la electrod și cantitatea totală de electricitate consumată în timpul electrolizei. Există următoarele metode de determinare a numerelor de transport: a) metoda Hittorf; b) metoda suprafețelor mobile; c) metoda bazată pe transformările care au loc în elementele galvanice de concentrație cu joncțiune lichidă; d) metoda bazată pe proprietățile de transport ale izotopilor radioactivi. Din aceste metode cel mai des utilizate sunt primele două.

III.2.2. Metoda Hittorf

Această metodă de determinare a numerelor de transport se bazează pe evaluarea experimentală a cantității de electricitate consumată în timpul electrolizei și a modificării conținutului de electrolit la electrozi. Celula de electroliză în care se află soluția de electrolit este împărțită în trei compartimente, prin membrane poroase, conform figurii III.5. Concentrația inițială a electrolitului va fi aceeași în toate compartimentele.

Să considerăm că ambii electrozi sunt constituiți din metalul M, corespunzător cationului ce intră în compoziția electrolitului MA din soluție. Prin disocierea electrolitului MA se formează ioni M^+

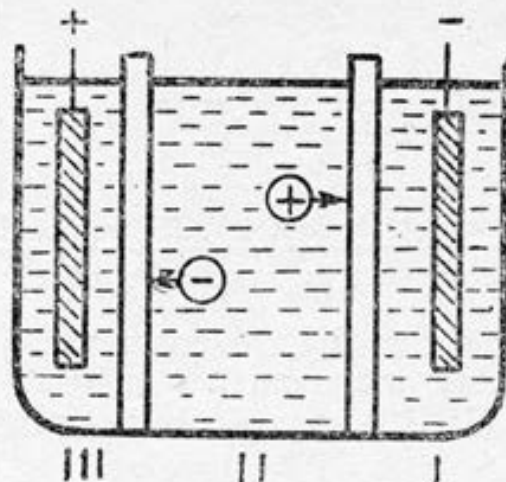


Fig. III.5. Reprezentarea schematică a instalației pentru determinarea numerelor de transport prin metoda Hittorf

și A^- , ale căror numere de transport t_+ și t_- dorim să le determinăm.

Dacă vom presupune că în timpul electrolizei s-a consumat o cantitate de electricitate egală cu un faraday, atunci cantitatea de ioni de tip i transportați la fiecare din electrozi se va defini conform relației (III.60) astfel:

nr. de moli de echivalenți M^+ transportați $= t_+$

nr. de moli de echivalenți A^- transportați $= t_-$

cationii deplasându-se la catod, iar anionii la anod, cum este prezentat și în figura III.5. De obicei se întocmește așa-numita schemă de bilanț electrodic, care pentru cazul considerat se prezintă astfel:

$p_F = 1 F$	Spațiul anodic compartiment III	Spațiul catodic compartiment I
1) Reacții la electrozi	$M = M^+ + 1 e$	$M^+ + 1 e = M$
2) Cantitatea de ioni transportați (moli de echivalenți)	$-t_+ + t_-$	$+t_+ - t_-$
3) Modificarea cantității: a) de ioni b) de electrolit	$(1-t_+)_{M^+} + (t_-)_{A^-} + t_{-(MA)}$	$-(1-t_+)_{M^+} - t_{-A^-} - t_{-(MA)}$

Din schema de bilanț electrodic, se constată că în compartimentul anodic III va crește cantitatea de electrolit cu t_- moli de echivalenți, în timp ce în compartimentul catodic I, cantitatea de electrolit va scădea cu t_- moli de echivalenți, iar în compartimentul din mijloc II, cantitatea electrolitului nu se va modifica. Dacă vom nota cu

c_0 concentrația inițială molară a echivalentului electrolitului, mol/l, iar cu V_a și V_k volumele de soluție ale compartimentului anodic și, respectiv, catodic, atunci vom avea:

$$c_a = c_0 + \frac{t_-}{V_a} \text{ deci } t_- = \Delta c_a V_a \quad (\text{III.63})$$

$$c_k = c_0 - \frac{t_-}{V_k} \text{ deci } t_- = -\Delta c_k V_k$$

În cazul când în timpul electrolizei se consumă o oarecare cantitate de electricitate p_F , numărul de transport se va defini ca fiind:

$$t_- = \frac{\Delta c_a V_a}{P_F} \text{ sau } t_- = -\frac{\Delta c_k V_k}{P_F} \quad (\text{III.64})$$

iar

$$t_+ = 1 - t_- \quad (\text{III.65})$$

Dacă admitem că electroliza are loc într-o celulă de electroliză cu anod inert, atunci schema de bilanț electrodic se va prezenta sub forma:

$p_F = 1 F$	Spațiul anodic (+)	Spațiul catodic (-)
1) Reacții la electrozi	$A^- = A + 1 e$	$M^+ + 1 e = M$
2) Cantitatea de ioni transportați, moli de echivalenți	$+t_- - t_+$	$+t_+ - t_-$
3) Modificarea cantității: a) de ioni b) de electrolit	$-(1 - t_-)A^- - t_+(M^+)$ $-t_+(MA)$	$-(1 - t_+)M^+ - t_+A^-$ $-t_-(MA)$

În acest caz se constată scăderea cantității de electrolit atât în spațiul anodic, cât și în spațiul catodic, numerele de transport definindu-se prin relațiile:

$$t_+ = -\frac{\Delta c V_a}{P_F} \text{ și } t_- = -\frac{\Delta c_k V_k}{P_F} \quad (\text{III.66})$$

și ținând cont că $t_+ + t_- = 1$, se obține:

$$p_F = -\Delta c_a V_a - \Delta c_k V_k \quad (\text{III.67})$$

Din ultima relație rezultă că în această variantă se pot obține numerele de transport, dacă se calculează modificarea de concentrație a electrolitului în spațiul anodic și spațiul catodic, nemaifiind

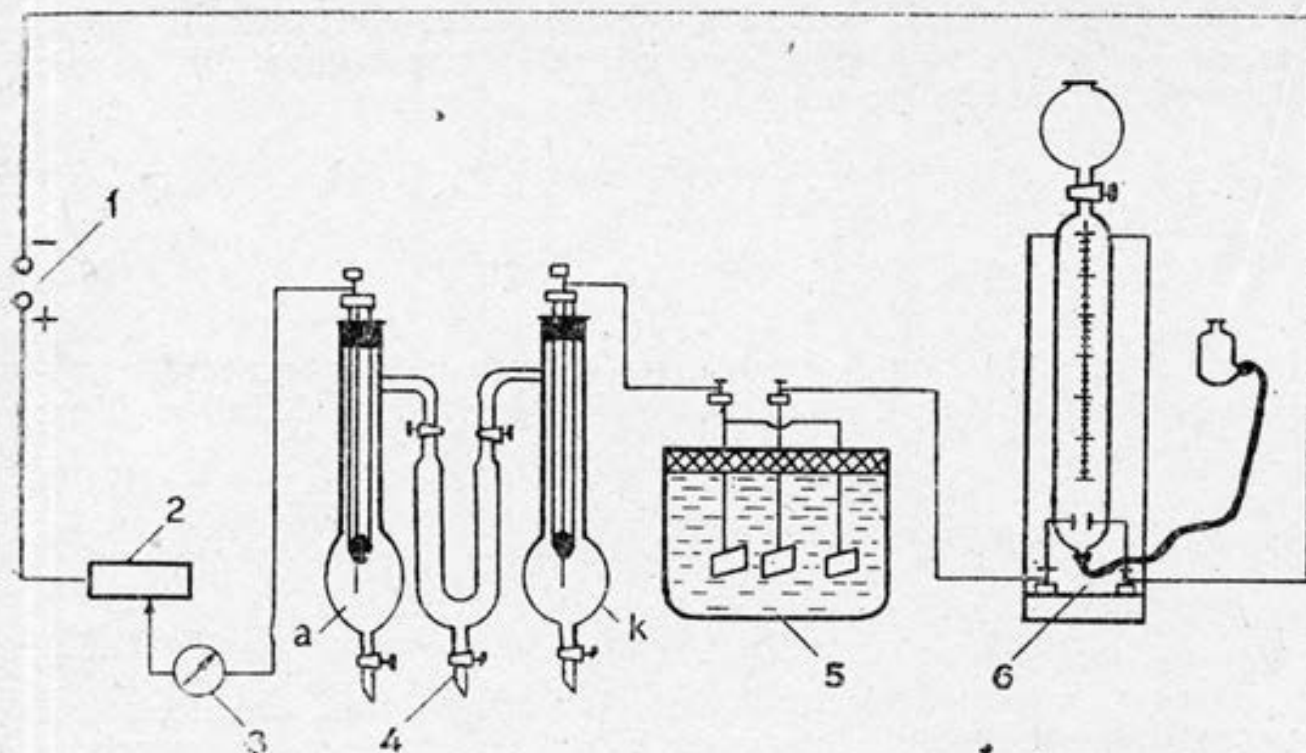


Fig. III.6. Instalație pentru determinarea numerelor de transport prin metoda Hittorf: 1 — sursă de curent; 2 — reostat; 3 — miliampermetru; 4 — electrolizor; a — compartimentul anodic; k — compartimentul catodic; 5 — coulometru gravimetric; 6 — coulometru de gaz

necesară determinarea cantității de electricitate consumate în timpul electrolizei, utilizând relațiile:

$$t_+ = \frac{\Delta c_a V_a}{\Delta c_a V_a + \Delta c_k V_k} \text{ și } t_- = \frac{\Delta c_k V_k}{\Delta c_a V_a + \Delta c_k V_k} \quad (\text{III.68})$$

Pentru a obține rezultate reproductibile, se recomandă să se lucreze cu soluții suficient de diluate, iar la interfața electrod/electrolit să nu aibă loc procese electrochimice secundare.

Instalația de laborator pentru determinarea numerelor de transport prin metoda Hittorf este prezentată în figura III.6.

Cantitatea de electricitate care se consumă în timpul electrolizei se măsoară cu coulometrul, dispozitiv ce se montează în serie cu electrolizorul. Coulometrul reprezintă o celulă de electroliză care permite determinarea masei sau volumului de substanță formată în urma unei reacții electrochimice cunoscute, pe baza legilor lui Faraday, în condițiile în care nu au loc și alte procese secundare. După metoda determinării cantității substanțelor ce se formează, coulometrele se împart în: gravimetrice, volumetrice sau cu gaz și titrimetrice.

Reprezentăm în figura III.7 electrolizorul, cu cele trei compartimente bine distincte:

1. Coulometrele gravimetrice sunt acele coulometre unde cantitatea de electricitate se determină pe baza variației masei electrodului în urma procesului de electroliză. Dintre acestea cel mai des utilizat este coulometrul gravimetric cu cupru, prezen-

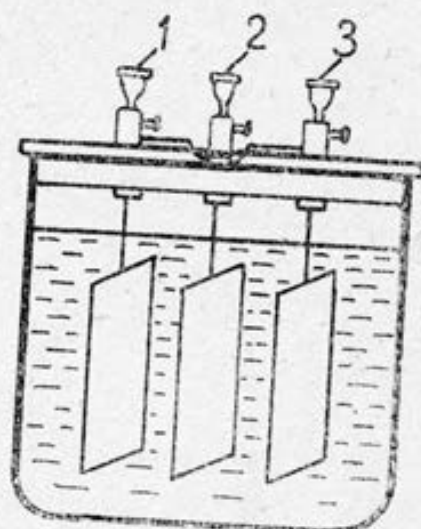
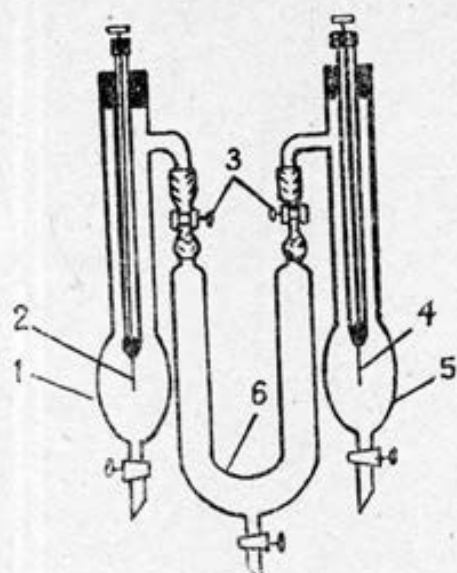
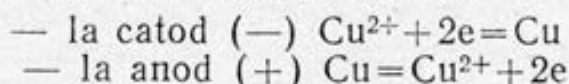


Fig. III.7. Electrolizor pentru determinarea numerelor de transport ale ionilor
Fig. III.8. Coulometrul gravimetric cu cupru: 1, 3 — anodi; 2 — catod

tat în figura III.8. Acesta este un electrolizor cu electrozi din cupru, imersați într-o soluție de sulfat de cupru, acidulată cu acid sulfuric și adăos de alcool etilic. Adăugarea acidului sulfuric împiedică formarea de oxid de cupru, iar a alcoolului etilic, formarea superoxizilor. La electrozi au loc următoarele procese:

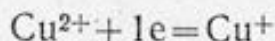


Se observă că are loc un transfer de cupru de la anod la catod, astfel electrolitul nu-și modifică concentrația.

Determinarea cantității de electricitate se va obține pe baza masei de cupru m_{Cu} depuse la catod cu relația:

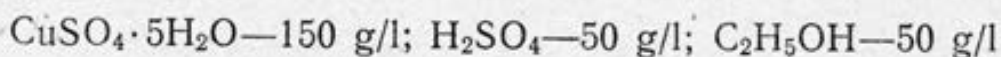
$$p_F = \frac{m_{\text{Cu}} (\text{g})}{E_{\text{Cu}^{2+}} (\text{g/mol})} = \frac{m_{\text{Cu}} (\text{g})}{31,77} \quad (\text{III.69})$$

Exactitatea datelor obținute cu acest coulometru este de 0,1—0,5%. Principala sursă de erori o constituie dizolvarea parțială a electrozilor de cupru în soluția acidă, mai ales în prezența oxigenului din aer, formarea oxidului inferior de cupru pe baza reacției care poate avea loc la catod:



în soluție neutră și la densități mici de curent, și, de asemenea, precipitarea cuprului la catod sub formă spongioasă la densități mari de curent. Pentru mărirea preciziei determinărilor coulometrului, se recomandă:

a) ca electrolit să se utilizeze soluția de următoarea compoziție:



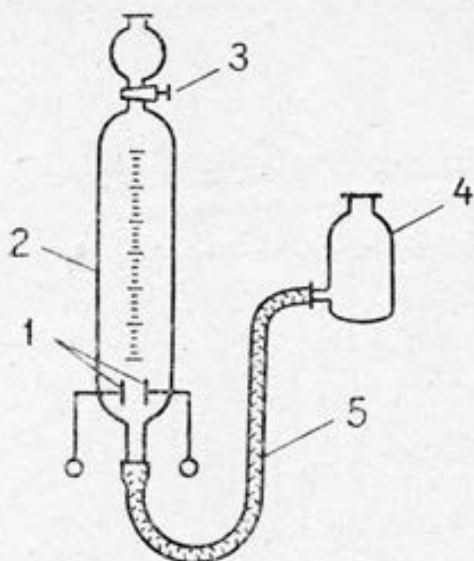


Fig. III.9. Coulometrul volumetric: 1 — electrozi; 2 — biuretă de sticlă; 3 — robinet; 4 — pâlnie de nivel; 5 — tub de cauciuc

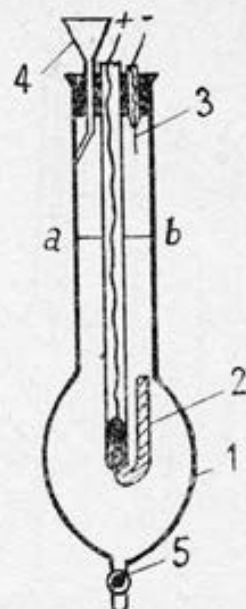
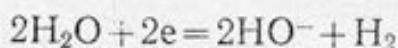


Fig. III.10. Coulometrul de titrare cu argint: 1 — vas de sticlă; 2 — anod de argint; 3 — catod; 4 — pâlnie; 5 — robinet

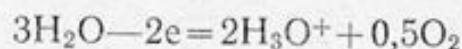
b) conducerea electrolizei la densități de curent la catod în limitele 20—200 A/m².

2. Coulometrele volumetrice sunt electrolizoare cu electrozi de platină sau de nichel imersați într-o soluție apoasă de acid sulfuric sau hidroxid alcalin. Un astfel de coulometru este prezentat în figura III.9. Cantitatea de electricitate se determină prin măsurarea volumului amestecului de oxigen și hidrogen rezultat în timpul electrolizei.

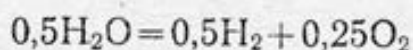
Coulometrul constă dintr-o biuretă gradată 2, de obicei de 50 ml, la partea de jos a sa sunt cei doi electrozi 1, și o pâlnie pentru stabilirea nivelului soluției de electrolit 4. Ca soluție de electrolit se poate lua, de exemplu, o soluție de NaOH—20%. Prin intermediul tubului de cauciuc 5, care face legătura dintre biuretă și pâlnie, se stabilește nivelul lichidului în biuretă astfel încât presiunea gazului să fie egală cu presiunea atmosferică. În timpul electrolizei la catod se degajă hidrogen, conform reacției:



iar la anod, oxigen:



Astfel la trecerea unei cantități de electricitate de 1F în procesul electrolizei, la catod se va forma 0,5 moli de hidrogen, iar la anod 0,25 moli de oxigen, reacția globală corespunzând descompunerii apei:



Deci, la consumarea unui faraday de electricitate, se vor forma în condiții normale de temperatură și presiune:

$$0,5 \cdot 22,41 \text{ l (H}_2\text{)} + 0,25 \cdot 22,41 \text{ l (O}_2\text{)} = 16,81 \text{ l (amestec gazos)}.$$

La formarea unui litru de amestec gazos în coulometru (în condiții normale de T și p), se va consuma o cantitate de electricitate de:

$$\frac{1}{16,81} = 0,0595 \text{ (F/l)} \quad (\text{III.70})$$

de unde rezultă că p_F va fi:

$$p_F = 0,0595 V_0 \quad (\text{III.71})$$

în cazul când s-a format un volum V_0 de amestec gazos. Volumul amestecului gazos V , măsurat în condițiile de lucru, se va aduce la condiții normale V_0 . De asemenea, se va avea în vedere că în coulometru nu se află apă pură, ci o soluție de 20% NaOH a cărei presiune de vapori este mai mică cu 30% decât presiunea de vapori a apei la aceeași temperatură, încât presiunea gazului detonant din coulometru (amestecul H_2 și O_2) va fi:

$$p = p_a - 0,3p_s \quad (\text{III.72})$$

unde: p_a — presiunea atmosferică; p_s — presiunea vaporilor saturați ai apei la temperatura de lucru. Aceasta va fi presiunea cu care se va calcula volumul V_0 .

Pentru a mări exactitatea determinărilor cu coulometrul volumetric, se recomandă ca, înaintea fiecărei determinări, soluția să fie saturată în hidrogen și oxigen. În acest scop se ansamblează instalația din figura III.6, dar numai cu coulometrul volumetric, și se trece un curent de 0,05 A timp de 5—10 min. Electroliza se conduce cu robinetul de la biuretă deschis (spre deosebire de determinările obișnuite, când acesta este închis).

3. În coulometrele titrimetrice, cantitatea de substanță, care se formează în procesul de electroliză, se determină prin titrare. Din această categorie de coulometre menționăm coulometrul de titrare al lui Kistiakovski, prezentat în figura III.10. El constă dintr-un vas de sticlă 1, anod de argint 2 și catod de platină 3. Anodul de argint este sudat cu un fir de platină, care este introdus într-un tub de sticlă. Ambii electrozi și pâlnia 4 se fixează în capacul vasului de sticlă.

În vasul de sticlă (1) se introduce soluție de 10—20% KNO_3 ($\approx 3/4$, corespunzător liniei ab). Deasupra soluției de KNO_3 , se adaugă, cu mare atenție, pentru a evita amestecarea soluțiilor, soluție de HNO_3 —0,5 n, prin intermediul pâlniei.

În procesul electrolizei anodul de argint se dizolvă, formând ioni Ag^+ , iar la catod se degajă hidrogen. La terminarea electrolizei, toată soluția se aduce, prin intermediul robinetului, într-un flacon cântărit în prealabil, care se va cântări din nou. Conținutul de Ag^+ dizolvat se determină prin titrare cu soluție de KCNS—0,02 n în

prezența alaunului feriamoniacal. Pentru analiză, se ia o cantitate de soluție de aproximativ 5 g, cântărită cu exactitate de 0,001 g. Pierderea faradaycă se calculează pe baza relației:

$$p_F = m \cdot V \cdot c \cdot 10^{-3} \quad (\text{III.73})$$

unde: m — masa de soluție, g; V — volumul soluției de KCNS utilizat la titrarea unui gram de soluție, ml; c — concentrația soluției de KCNS, mol/l.

Pe lângă aplicabilitatea coulometrelor în scopul determinării numerelor de transport al ionilor, mai amintim utilizarea lor în chimia analitică pentru dozarea unor substanțe, în tehnologiile electrochimice la perfecționarea instalațiilor de electroliză, în galvanotehnică, pentru determinarea riguroasă a masei de substanță depusă.

Lucrarea 1

Determinarea numerelor de transport al ionilor din soluția de acid sulfuric

Se prepară soluția de H_2SO_4 , a cărei concentrație se determină exact prin titrare cu o soluție de NaOH. Se va folosi instalația prezentată în figura III.6, soluția preparată introducându-se în electrolizorul 4. Se pregătesc coulometrele (coulometrul volumetric și cel gravimetric cu cupru, sau cel titrimetric cu argint), pentru a începe procesul de electroliză. Se va cronometra timpul și se va citi valoarea intensității curentului pe miliampermetru.

După electroliză, în trei flacoane se introduc soluțiile din compartimentul din mijloc, din cel anodic și cel catodic ale electrolizorului 4 din figura III.6. Din fiecare flacon, după agitare, se iau probe până la 25 ml, care se titrează cu soluție de NaOH—0,05 n și se calculează cantitatea de acid din fiecare compartiment. Dacă conținutul de acid din compartimentul din mijloc s-a modificat sensibil față de conținutul inițial, determinarea nu este valabilă, deoarece în compartimentul din mijloc concentrația acidului trebuie să rămână constantă.

La electroliza soluției de acid sulfuric au loc următoarele procese: ionii SO_4^{2-} din spațiul catodic se deplasează la anod, dar aici se descarcă ionii hidroxil existenți în soluție, degajându-se oxigen, iar la catod din ionii H_3O^+ , care se descarcă, degajându-se hidrogen. Transportul cantității de electricitate în soluție este realizat de ionii H_3O^+ și SO_4^{2-} .

Pe baza datelor experimentale, se va determina numărul de transport al ionului SO_4^{2-} , așa cum rezultă din schema de bilanț electrodic, care va fi prezentată în continuare, utilizând relația (III.64), când s-a determinat modificarea concentrației acidului

doar în unul din compartimente, iar p_F s-a determinat prin metoda coulometrică sau când experimental s-a stabilit modificarea concentrației acidului sulfuric atât în compartimentul anodic, cât și în compartimentul catodic. Numărul de transport al ionilor H_3O^+ se va afla pe baza relației (III.65).

Schema de bilanț electrodic se va prezenta astfel:

$P_F = 1 F$	Spațiul anodic (+)	Spațiul catodic (—)
1) Reacții la electrozi	$HO^- - 1 e = 1/4 O_2 + 1/2 H_2O$	$H_3O^+ + 1 e = 1/2 H_2 + H_2O$
2) Cantitatea de ioni transportați	$+t_{SO_4^{2-}} - t_{H_3O^+}$	$+t_{H_3O^+} - t_{SO_4^{2-}}$
3) Modificările cantităților		
a) de ioni	$+t_{SO_4^{2-}} + (1 - t_{H_3O^+})H_3O^+$	$-(1 - t_{H_3O^+})H_3O^+ - t_{SO_4^{2-}}$
b) de electrolit	$-t_{SO_4^{2-}} - (H_2SO_4)$	$-t_{SO_4^{2-}} - (H_2SO_4)$

Se recomandă să se lucreze cu o soluție de acid sulfuric de concentrație 0,05 n, spălarea electrozilor cu amestec cromatic și apoi cu apă înainte de electroliză, iar intensitatea curentului să fie de 20—40 mA și timpul de electroliză de 60—90 min.

Datele experimentale se vor prezenta într-un tabel de forma:

Temperatura de lucru ...

C_{O, H_2SO_4}

$V_a = \dots$

$V_k = \dots$

Nr. det.	I , A	t , s	c_a , mol/l	c_k , mol/l	Δc_a	Δc_k	p_F		t_-
							dir.	Cou	

În tabel se va trece valoarea p_F obținută direct (dir) pe baza intensității I și timpului t de electroliză, precum și cea obținută prin metoda coulometrică (Cou), în cadrul unei determinări făcându-se media valorilor.

Determinarea numerelor de transport al ionilor din soluția apoasă de clorură de potasiu

În acest caz, care diferă întrucâtva de cel prezentat în lucrarea III.5, determinarea numerelor de transport se realizează, determinând modificarea la electrod a conținutului unei specii ionice din soluția de analizat. Astfel, dacă vom conduce electroliza soluției apoase de KCl cu anod solubil, de exemplu din cadmiu, atunci va avea loc dizolvarea acestuia, iar la catod, degajarea de hidrogen. Transportul cantității de electricitate în acest caz se realizează, în principal, prin ioni K^+ și Cl^- , deoarece conținutul lor în soluție este mult mai mare, decât concentrația ionilor Cd^{2+} și HO^- care se formează în timpul electrolizei.

În spațiul anodic vor veni ioni Cl^- și vor pleca ioni de K^+ , deci cantitatea de ioni Cl^- în spațiul anodic va crește, iar a ionilor K^+ va scădea, însă electroneutralitatea soluției se menține datorită compensării de către ioni rezultați în procesul de electrod.

Schema de bilanț electrodic în acest caz se prezintă astfel:

$P_F=1F$	Spațiul anodic (+)	Spațiul catodic (—)
1) Reacții la electrozi	$1/2Cd - 1 e = 1/2Cd^{2+}$	$H_2O + 1 e = 1/2H_2 + HO^-$
2) Cantitatea de ioni transportați	$-t_{K^+} + t_{Cl^-}$	$+t_{K^+} - t_{Cl^-}$
3) Modificarea cantității lor de ioni	$+(1-t_{K^+})_{cat} + t_{Cl^-}_{anion}$	$+t_{K^+} + (1-t_{Cl^-})_{anion}$

Se poate spune că modificarea cantității de electrolit în spațiul anodic este de t_- moli de echivalenți de cationi reprezentați de cationii rezultați la dizolvarea anodului (moli de echivalenți de Cd^{2+}), din care se scad cei t_{K^+} moli de echivalenți de ioni de potasiu care pleacă din spațiul anodic. În spațiul catodic, de asemenea, se poate spune că are loc o creștere a cantității de electrolit cu cei t_{K^+} moli de echivalenți de ioni de potasiu care vin în spațiul catodic și t_+ moli de echivalenți de anioni dați de diferența anionilor formați în procesul de electrod (1 moli de echivalenți de HO^-) și anionii plecați din spațiul catodic (t_{Cl^-}). Din această discuție rezultă că avem posibilitatea să determinăm numărul de transport al ionului de clor t_{Cl^-} , dacă vom afla modificarea cantității ionilor Cl^- în spațiul anodic sau numărul de transport al ionului de pota-

sau t_{K^+} în cazul determinării modificării cantității ionilor K^+ din spațiul catodic. Deci, relațiile de calcul vor fi:

$$t_{Cl^-} = \frac{\Delta c_{a(Cl^-)} V_a}{P_F} \quad \text{sau} \quad t_{K^+} = \frac{\Delta c_{K(K^+)} V_K}{P_F}$$

În determinarea experimentală a numerelor de transport în soluția de KCl este mai comod să se înlocuiască procesul catodic de degajare a hidrogenului cu procesul de precipitare a unui metal, de exemplu a cuprului. De aceea, în partea inferioară a spațiului catodic (celula din dreapta din figura III.7), se introduce o soluție saturată de $CuSO_4$ sau $Cu(NO_3)_2$ și un catod din cupru. După aceasta, cu clemele deschise, se introduce prin compartimentul din stânga al electrolizorului (figura III.7) soluție 0,5 n KCl până când se completează cantitatea de soluție necesară în tot volumul electrolizorului, după care se fixează anodul de cadmiu. Se recomandă ca timpul de electroliză să fie de circa 60 min la o intensitate de curent de 30—40 mA. Analiza soluțiilor inițiale și finale, după electroliză, din spațiul anodic, pentru determinarea conținutului ionilor de Cl^- , se realizează prin titrare cu soluție de $AgNO_3$ de concentrație 0,1 n, în prezență de cromat acid de potasiu. Pentru analiză se iau probe de soluție de masă egală cu 2—4 g. Pe baza datelor obținute, se calculează creșterea conținutului de Cl^- din spațiul anodic $\Delta c_{a(Cl^-)}$ și cu relația menționată anterior se calculează numărul de transport al ionilor Cl^- din soluția de KCl.

III.2.3. Metoda suprafețelor mobile

Această metodă de determinare a numerelor de transport a apărut mai târziu, dar este mai frecvent utilizată decât metoda Hittorf, fiind caracterizată de o mai mare precizie. Esența acestei metode constă în aceea că, prin trecerea unui curent electric, limita de separare între două soluții ce conțin un ion comun se deplasează. Limita de separare între două soluții se vede clar în cazul când soluțiile sunt colorate diferit. În cazul când ambele soluții sunt incolor, dar au densități diferite, limita de separare rămâne distinctă datorită diferenței indicilor de refracție. Deplasarea ionilor se poate determina dacă se măsoară, de exemplu, cu ajutorul unui catetometru, distanța străbătută de limita de separare a soluției de electrolit analizat ce se află între soluțiile altor electroliți, care de obicei se numesc soluții indicatoare. Pentru ca limita de separare să rămână clară și după trecerea curentului electric, este necesar ca una din soluțiile indicatoare să conțină anion comun cu soluția de analizat, iar mobilitatea cationului său să fie mai mică decât a cationului soluției de analizat. Cealaltă soluție indicatoare

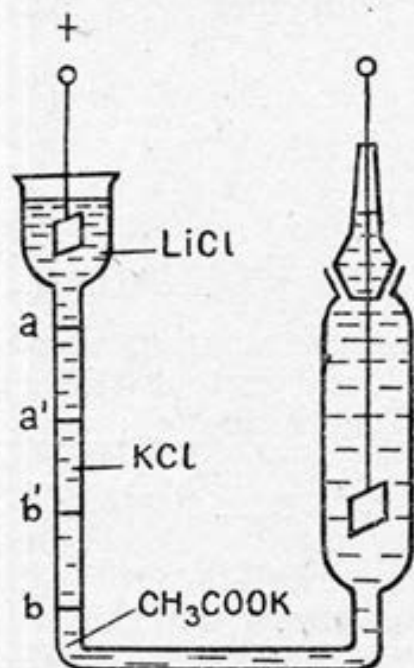
conține cation comun cu soluția de analizat, anionul său având mobilitatea mai mică decât a anionului soluției de analizat. În timpul electrolizei, sub acțiunea câmpului electric, suprafețele de separare se vor deplasa concomitent cu migrația ionilor. Distanțele parcurse vor depinde de mobilitatea cationilor și anionilor soluției de analizat, încât numerele de transport vor putea fi calculate pe baza relațiilor (III.61) și (III.62):

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-} = \frac{aa'}{aa' + bb'}; \quad t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-} = \frac{bb'}{aa' + bb'} \quad (\text{III.74})$$

Astfel, dacă în dispozitivul prezentat în figura III.11 se introduc soluțiile de CH_3COOK , KCl și LiCl , la limita de separare LiCl/KCl ionul K^+ se va deplasa mai repede decât ionul Li^+ , deoarece $u_{\text{Li}^+} < u_{\text{K}^+}$, limita de separare a rămânând distinctă și după trecerea curentului electric a' , iar la limita de separare a soluțiilor $\text{KCl/CH}_3\text{COOK}$, ionul Cl^- se va deplasa mai repede decât ionul CH_3COO^- , întrucât $u_{\text{CH}_3\text{COO}^-} < u_{\text{Cl}^-}$, limita de separare b rămânând distinctă și după trecerea curentului electric b' .

Prin urmare, în cazul de mai sus, soluția de analizat este soluția de KCl , determinându-se t_{K^+} și t_{Cl^-} , în prezența soluțiilor indicatoare de LiCl și CH_3COOK .

Numărul de transport se poate determina prin deplasarea unei limite de separare, dacă se măsoară cantitatea de electricitate care trece prin sistem în timpul electrolizei.



Astfel, dacă după un timp t limita de separare străbate distanța l , volumul, corespunzător va fi $V = ls$, unde s este secțiunea tubului. Considerând concentrația molară a echivalentului (concentrația normală) al electrolitului de analizat X , mol/l, atunci numărul de moli de echivalenți de electrolit transportați va fi cV . La intensitatea de curent I cantitatea totală de electricitate este It/F (faraday). Dacă l este distanța parcursă de cationi, atunci pe baza celor arătate, se va putea defini numărul de transport al cationilor prin relația:

$$t_+ = \frac{cVF}{It} \quad (\text{III.75})$$

Fig. III.11. Dispozitiv pentru determinarea numerelor de transport prin metoda suprafețelor mobile:

a, b — limite de separare; a', b' — limite de separare după trecerea curentului electric

Prin determinarea numerelor de transport pe baza deplasării unei limite de separare este necesar să se mențină intensitatea curentului constantă cu precizia de $\pm 0,02$ mA. Deoarece la deplasarea limitei de separare soluția de analizat este înlocuită de soluția indicator caracterizată de

o conductivitate electrică mai mică, tensiunea aplicată trebuie să crească treptat. Pentru a se obține rezultate exacte ale numerelor de transport, va trebui să se stabilească limitele modificării concentrației soluțiilor indicatoare, astfel ca tensiunea aplicată să nu scadă; ceea ce este prezentat în tabelul III.1.

În toate determinările experimentale, soluția de conductivitate electrică mai scăzută trebuie să se afle deasupra, încât căldura generată, datorită gradientului de tensiune mai ridicat, să încălzească puțin soluția. Ca urmare este înlăturată convecția și se menține o limită de separare distinctă. Intervalul concentrațiilor optime se folosește când:

- a) soluțiile sunt diluate și difuzia este mică;
- b) soluțiile analizate posedă conductivități echivalente ridicate, degajându-se o cantitate mică de căldură și limita de separare se menține bine distinctă.

Tabelul III.2. Concentrațiile optime, mol/l, ale soluțiilor indicatoare

Soluția de analizat	Soluții indicatoare:	
	LIA	CH ₃ COOMe
KCl 0,1	0,064 ÷ 0,070	0,070
KCl 0,2	0,125 ÷ 0,130	0,135 ÷ 0,140
NaCl 0,1	0,069 ÷ 0,081	0,070
HCl 0,1	0,040 ÷ 0,050	0,070
KNO ₃ 0,1	0,068	0,072
NaNO ₃ 0,1	0,040 ÷ 0,041	0,072

Schema principală a instalației utilizate în determinarea numerelor de transport prin metoda suprafețelor mobile este prezentată în figura III.12. Instalația utilizată în acest scop constă din următoarele: sursa de curent continuu 1, dispozitivul pentru determinarea numerelor de transport prin metoda suprafețelor mobile 2 de tipul celui prezentat în figura III.11, miliampermetrul 3, reostatul 4 și întrerupătorul 5.

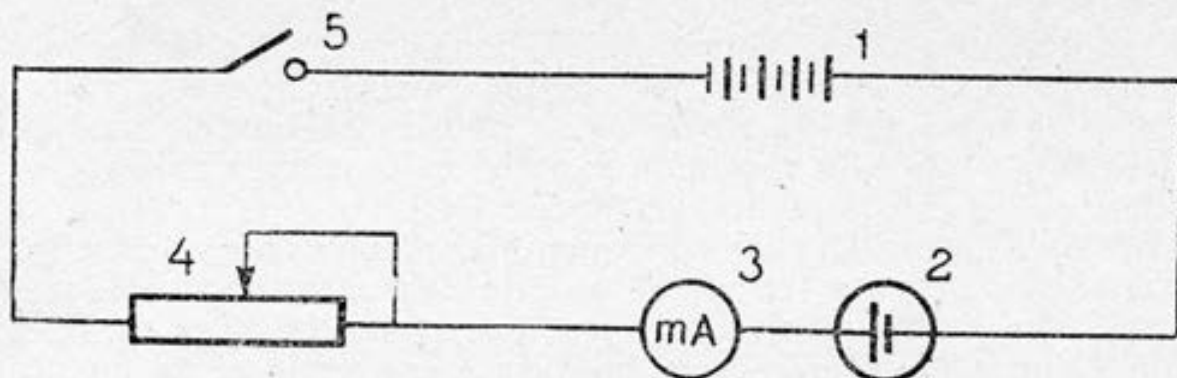


Fig. III.12. Schema principală pentru determinarea numerelor de transport prin metoda suprafețelor mobile: 1 — sursă de curent continuu; 2 — dispozitivul pentru determinarea numerelor de transport prin metoda suprafețelor mobile; 3 — miliampermetru; 4 — reostat; 5 — întrerupător

Lucrarea 3

Determinarea numerelor de transport prin metoda suprafețelor mobile

Ca soluție de analizat se vor lua, de exemplu, KCl de concentrație 0,1 n și soluțiile indicatoare corespunzătoare LiCl și CH_3COOK de concentrațiile optime prezentate în tabelul III.2. Dispozitivul 2 din figura III.12 este introdus în termostaț, se conectează instalația, stabilindu-se intensitatea curentului de 5—6 mA, care trebuie menținută constantă în timpul determinării cu ajutorul reostatului 4. Durata unei determinări este de 60 min, citirea pe catetometru efectuându-se din 10 în 10 min. Menționăm că în cazul când secțiunea s a tubului nu este uniformă, atunci determinarea numerelor de transport se face calculând volumele V_+ și V_- de deplasare a electrolitului analizat spre electrozi. Astfel:

$$t_+ = \frac{V_+}{V_+ + V_-} \quad \text{și} \quad t_- = \frac{V_-}{V_+ + V_-} \quad (\text{III.76})$$

Datele experimentale și cele calculate se vor prezenta sub forma:

Soluția de analizat ...
 Concentrația ...
 a) în spațiul anodic ..., conc. ...
 b) în spațiul catodic ..., conc. ...
 Intensitatea curentului $I = \dots$
 Gradientul de potențial $E = \dots$
 Temperatura ... °C.

$t,$ s	$aa',$ mm	$bb',$ mm	$aa' + bb'$	t_+	t_-	u_+	u_-
-----------	--------------	--------------	-------------	-------	-------	-------	-------

u_+ și u_- se pot calcula utilizând (III.75).

Metoda suprafețelor mobile permite determinarea numerelor de transport reale și, de asemenea, vitezele absolute de mișcare ale ionilor, dacă este cunoscut gradientul potențialului în soluție. Prin această metodă se pot determina numerele de transport ale $KClO_3$, $KBrO_3$, $KClO_4$ etc. care prin metoda Hittorf este mai dificilă.

Capitolul III.3

TERMODINAMICĂ ELECTROCHIMICĂ

III.3.1. Tensiunea electromotoare a elementelor galvanice

La contactul a doi conductori electrici, care se deosebesc prin proprietățile lor fizice sau chimice, va apărea o diferență de potențial electric. Limita de separare între cei doi conductori, pe care o vom numi interfază, va prezenta proprietăți caracteristice generate de interacțiunile ce au loc, conducând la modificări locale specifice. Diferența de potențial, ce caracterizează interfaza, va fi dată de diferența potențialelor electrice interne ale conductorilor:

$$\Delta\Phi_1^2 = \Phi_2 - \Phi_1 \quad (III.77)$$

în care Φ_2 și Φ_1 sunt potențialele interne ale conductorului 2 și, respectiv, ale conductorului 1.

Dacă se va forma un circuit din mai mulți conductori aflați în contact, atunci diferențele de potențial apar la fiecare din interfațe, iar suma lor va constitui forța sau tensiunea electromotoare E (t. e. m.) a circuitului:

$$E = \Delta\Phi_1^2 + \Delta\Phi_2^3 + \dots + \Delta\Phi_{n-1}^n \quad (III.78)$$

Dacă se ține cont de relația (III.77), t. e. m. a circuitului dat, va fi diferența potențialelor interne ale ultimului și primului conductor ce intră în componența sa:

$$E = \Phi_n - \Phi_1 \quad (III.79)$$

În cazul când acest circuit este constituit numai din metale, iar primul și ultimul conductor sunt din același metal, circuitul fiind întrerupt, nu se vor produce procese chimice și nu va apărea curent electric; t. e. m. a unui astfel de circuit este egală cu zero. Dacă măcar unul din conductorii circuitului este electrolit, t. e. m. a unui astfel de circuit întrerupt nu va mai fi zero. La închiderea circuitului va apărea un curent electric și la interfaza metal/electrolit vor avea loc procese chimice. Astfel de circuite se numesc galvanice. Partea circuitului galvanic care constă din electrolit (sau câțiva electroliti), în care sunt imersați doi electrozi metalici, poartă numele de element galvanic, celulă galvanică sau pilă electrică.

Diferența de potențial care definește t. e. m. a circuitului galvanic poate proveni din:

a) diferența de potențial ce apare la interfaza dintre două metale (diferența potențialelor de contact);

b) diferența de potențial ce apare la interfaza metal/electrolit (diferența potențialelor de electrod);

c) diferența de potențial ce apare la interfaza electrolit/electrolit (prezența potențialului de difuzie).

Mecanismul apariției diferenței de potențial în cele trei cazuri de mai sus este diferit, de aceea vom explica pentru fiecare caz în parte.

1. Diferența potențialelor de contact. Electronii «liberi» ai metalului pot părăsi rețeaua metalică; ca urmare a acestui fapt, pe suprafața metalului va apărea un potențial pozitiv, a cărui valoare depinde de natura metalului. Prin aceasta se explică diferența de potențial la contactul a două metale. Diferența de potențial la contactul a două metale apare datorită trecerii electronilor liberi dintr-un metal în altul. Deoarece nivelele energetice ale electronilor în metale nu sunt identice, din metalul unde acest nivel este mai ridicat, va trece în celălalt metal, unde nivelul energetic este mai scăzut, o cantitate mai mare de electroni decât în sens invers, în același interval de timp. Procesul trecerii dirijate a electronilor se întrerupe, când nivelele energetice ale acestora în ambele metale se egalează. Prin aceasta, metalul din care au plecat mai mulți electroni se va încărca pozitiv, iar celălalt, negativ. Diferența potențialelor de contact, de regulă, este mică și la determinarea t. e. m. a elementelor galvanice poate fi neglijată.

2. Diferența potențialelor de electrod. Apariția potențialelor de electrod este datorată unor procese destul de complexe, care decurg la interfaza metal/electrolit. Dacă metalul este imersat într-o soluție apoasă a unei sări a sa, atunci ionii care se găsesc la suprafața rețelei cristaline a metalului, interacționând cu moleculele de apă, puternic polare, se hidratează. Legătura lor cu ceilalți ioni ai rețelei cristaline devine mai slabă și vor trece în stratul de soluție adiacent suprafeței metalului, energia lor cinetică dată de mișcarea termică fiind destul de ridicată. Concomitent, din soluție, vor trece pe metal ionii care posedă o energie cinetică sufi-

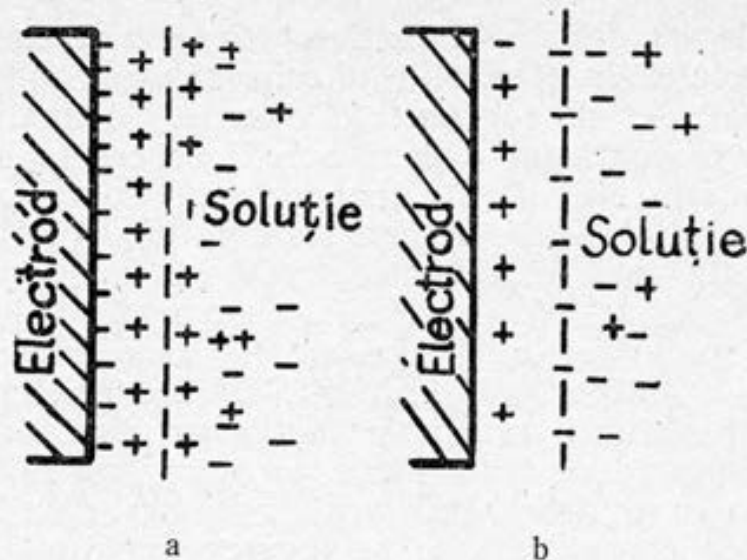


Fig. III.13. Presentarea schematică a stratului dublu electric

cient de mare. Dacă viteza trecerii ionilor în soluție este mai mare decât viteza trecerii ionilor din soluție pe metal, atunci suprafața metalului se încarcă negativ, datorită excesului de electroni de pe suprafața metalică. Apare atracția electrostatică între electronii metalului și ionii care au trecut în soluție. Viteza trecerii ionilor în soluție scade, iar viteza trecerii ionilor pe metal, crește. La un moment dat vitezele vor deveni egale, stabilindu-se un echilibru dinamic la interfața metal/soluție de electrolit, formându-se un strat cu proprietăți specifice, prezentat în figura III.13, și care poartă numele de strat dublu electric (s. d. e.), caracterizat de o diferență de potențial electric.

Dacă viteza inițială a trecerii ionilor din soluție pe metal este mai mare decât viteza trecerii ionilor de pe metal în soluție, metalul se încarcă pozitiv, iar soluția de la suprafața metalului, negativ, datorită excesului de anioni. Ca urmare a interacțiunilor electrostatice, scade viteza trecerii ionilor din soluție pe metal și va crește viteza procesului invers. La un moment dat vitezele devin egale, se formează s. d. e. (figura III.13, b), caracterizat de o diferență de potențial, astfel s. d. e. conduce la apariția potențialului de electrod. Dacă viteza inițială de trecere a ionilor din soluție pe metal va fi egală cu viteza inițială a trecerii ionilor din metal în soluție, s. d. e. nu se formează. Totuși aceasta nu înseamnă că diferența de potențial la interfața metal/electrolit va fi egală cu zero. La suprafața metalului se adsorb molecule de apă și dipolii săi vor conduce la apariția diferenței de potențial. Diferența de potențial poate fi datorată și adsorbției pe suprafața metalului a ionilor ce se găsesc în soluție. Chiar și în condițiile când la suprafața metalului nu sunt adsorbite molecule de solvent sau ioni, adică atunci când sarcina suprafeței metalului este egală cu zero, se observă o diferență de potențial la interfața metal/electrolit, așa-numitul potențial al sarcinii nule.

Potențialele de electrod se determină, în majoritatea cazurilor, pe baza t. e. m. a elementului galvanic.

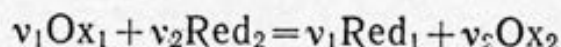
3. Potențialele de difuzie. Potențialul de difuzie apare la contactul a două soluții de electroliți diferiți sau a două soluții ale aceluiași electrolit, dar de concentrații diferite. Să analizăm procesul care are loc la contactul a două soluții ce conțin același electrolit, dar de concentrații diferite. La contactul soluțiilor ionii trec dintr-o soluție în alta. Viteza trecerii ionilor din soluția mai concentrată în soluția mai puțin concentrată va fi mai mare decât viteza trecerii ionilor în sens invers. Deoarece mobilitățile cationilor și anionilor sunt diferite, și numărul lor care trece inițial prin difuzie interfaza soluțiilor, va fi diferit. Dacă mobilitatea cationilor este mai mare, atunci un număr mai mare de cationi va trece în soluția mai puțin concentrată decât de anioni. În aceste condiții soluția mai puțin concentrată, la suprafața de separare se va încărca pozitiv, iar cea concentrată se va încărca negativ. Drept urmare, viteza de deplasare a cationilor va scădea, iar a anionilor va crește. După un anumit timp vitezele cationilor și anionilor devin egale și numărul celor care trec interfaza de separare a soluțiilor devine egal. Se formează un strat dublu electric, caracterizat de o diferență de potențial de difuzie sau potențial de difuzie, a cărui valoare este mică, de ordinul sutimilor de volt. Determinarea exactă a potențialului de difuzie este o problemă dificilă, deoarece valoarea sa depinde nu numai de compoziția și concentrația soluțiilor aflate în contact, dar și de alți factori, cum ar fi, de exemplu, forma vasului în care se află soluțiile. Din acest motiv în măsurătorile de t. e. m. este necesar ca potențialul de difuzie să fie adus la o valoare cât mai mică. Aceasta se realizează, utilizând puntea de sare între cele două soluții de electrolit, ea reprezentând o soluție concentrată a unei sări, a căror ioni posedă cam aceeași mobilitate (KCl , KNO_3).

Diferențele de potențial apar și ating valoarea de echilibru într-un timp foarte scurt de la stabilirea contactului diferiților conductori. La închiderea circuitului, electronii de la electrodul mai negativ trec, prin intermediul conductorului de legătură, la electrodul care posedă un potențial mai pozitiv. Cum cantitatea de electroni de la primul electrod va scădea, este perturbat echilibrul în s. d. e. și cationii de la primul electrod încep să treacă în soluție. Electronii, ajungând la al doilea electrod, formează cu cationii săi atomi neutri, ceea ce perturbă echilibrul s. d. e. la cel de-al doilea electrod, astfel cationii din soluție vor trece imediat la cel de-al doilea electrod. În acest fel au loc dizolvarea continuă a unui electrod și depunerea metalului pe celălalt electrod; electronii trec concomitent în porțiunea exterioară a circuitului, astfel elementul galvanic produce curent electric.

III.3.2. Termodinamica sistemelor electrochimice reversibile

Când potențialele de contact sunt foarte mici, iar potențialele de difuzie se reduc aproape la zero prin utilizarea punții electrolitice (puntea de sare), t. e. m. a elementului galvanic se definește ca diferența potențialelor de electrod. Având în vedere natura complexă a apariției potențialului de electrod, valoarea acestora, implicit a t. e. m. a elementelor galvanice, nu se poate stabili pe baza mecanismului procesului de electrod, ci prin utilizarea funcțiilor termodinamice.

Celulele sau pilele galvanice sunt dispozitive de obținere a energiei electrice direct din energia chimică. Dacă într-o celulă galvanică are loc reacția:



în care sunt implicați un număr n de electroni și, având în vedere că reacția decurge într-un sistem electrochimic, condiția de echilibru va fi:

$$\Delta \bar{G} = 0 \quad (\text{III.80})$$

$\Delta \bar{G}$ fiind entalpia liberă electrochimică. Aceasta va depinde de temperatură, presiune, compoziție sau gradul de avansare a reacției, dar și de diferența de potențial ce se creează între cei doi electrozi, adică de t. e. m. a elementului galvanic (celulei). Astfel

$$\Delta \bar{G} = \Delta G + nFE \quad (\text{III.81})$$

unde: ΔG — entalpia liberă ce caracterizează reacția chimică din sistem; nFE — energia suplimentară care apare datorită interacțiunilor dintre particulele încărcate și care în ultimă instanță definește travaliul maxim produs în timpul funcționării celulei. Deci, când sistemul electrochimic ce constituie elementul galvanic este la echilibru, conform relației (III.80), obținem:

$$\Delta G = -nFE \quad (\text{III.82})$$

sau:

$$E = - \frac{\Delta G}{nF} \quad (\text{III.83})$$

relații în care F este numărul lui Faraday, egal cu 96485 C. Din termodinamică se știe că

$$\Delta G = -RT \ln K_a + RT \ln \frac{a_{\text{Red}_1}^{v_1} a_{\text{Ox}_2}^{v_2}}{a_{\text{Ox}_1}^{v_1} a_{\text{Red}_2}^{v_2}} \quad (\text{III.84})$$

în care: K_a — constanta de echilibru a reacției redox scrise anterior; a_{Red_1} , a_{Ox_1} , a_{Red_2} , a_{Ox_2} — activitățile termodinamice ale partici-

panților la reacție. Prin împărțire la nF , relația (III.84) conduce la

$$E = \frac{RT}{nF} \ln K_a - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Red}_1}^{v_1} a_{\text{Ox}_2}^{v_2}}{a_{\text{Ox}_1}^{v_1} a_{\text{Red}_2}^{v_2}} \quad (\text{III.85})$$

Conform uneia din formulele ecuației Gibbs-Helmholtz:

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)$$

unde ΔH este efectul termic al reacției ce are loc în elementul galvanic dat. Ținând cont de relația (III.82) sau (III.83), se obține:

$$E = - \frac{\Delta H}{nF} + T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right) \quad (\text{III.86})$$

în care $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P$ este coeficientul de temperatură al t. e. m. a elementului galvanic. Relația (III.86) este deosebit de importantă, deoarece, cunoscând E și $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P$, se poate determina efectul termic al reacției ce are loc în celulă. Corelația dintre ΔG și ΔH este determinată de semnul coeficientului de temperatură al t. e. m. Astfel, dacă $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P = 0$, atunci t. e. m. a celulei nu depinde de temperatură; funcționarea celulei are loc pe baza scăderii entalpiei, neavând loc schimb termic.

La valoare negativă a coeficientului de temperatură, t. e. m. a celulei scade o dată cu creșterea temperaturii, $T\Delta S < 0$, adică trawaliul electric devine mai mic decât efectul termic generat de reacția chimică ce are loc în celulă, excesul de energie fiind preluat, sub formă de căldură, de mediu.

La valoare pozitivă a coeficientului de temperatură, t. e. m. a celulei crește o dată cu creșterea temperaturii, $T\Delta S > 0$, adică trawaliul electric devine mai mare decât efectul termic al reacției. Energia este absorbită din mediul înconjurător, celula funcționând cu absorbție de căldură, în acest caz reacția ce are loc în celula galvanică fiind endotermă. Valoarea coeficientului de temperatură se determină din dependența grafică a t. e. m. de temperatură, ceea ce va permite să se calculeze modificarea entropiei de reacție:

$$\Delta S = - \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P = \left[\frac{\partial (nFE)}{\partial T} \right]_P = nF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P \quad (\text{III.87})$$

Dacă, în relația (III.85) considerăm activitățile participantilor la reacție egale cu unitatea, atunci vom defini o t. e. m. standard E^0 , care va fi:

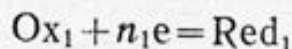
$$E^0 = \frac{RT}{nF} \ln K_a \quad (\text{III.88})$$

iar expresia t. e. m. a celulei galvanice devine:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Red}_1}^{\nu_1} a_{\text{Ox}_2}^{\nu_2}}{a_{\text{Ox}_1}^{\nu_1} a_{\text{Red}_2}^{\nu_2}} \quad (\text{III.89})$$

relație ce reprezintă ecuația lui Nernst pentru calcularea t. e. m. a unui element galvanic.

Dacă vom considera procesul electrochimic de la electrod:



atunci, analog raționamentului anterior:

$$-\Delta G_1 = RT \ln K_{a_1} - RT \ln \frac{a_{\text{Red}_1}}{a_{\text{Ox}_1} a_e^{n_1}} \quad (\text{III.90})$$

de unde:

$$\varepsilon = \frac{RT}{n_1 F} \ln K_{a_1} - \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{a_{\text{Red}_1}}{a_{\text{Ox}_1} a_e^{n_1}} \quad (\text{III.91})$$

Deoarece activitatea electronilor este o mărime constantă, ecuația (III.91) capătă forma:

$$\varepsilon = \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{K_{a_1}}{a_e^{n_1}} - \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{a_{\text{Red}_1}}{a_{\text{Ox}_1}} \quad (\text{III.92})$$

Primul termen al relației (III.92) la o temperatură dată este o mărime constantă și o vom nota cu ε^0 :

$$\varepsilon^0 = \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{K_{a_1}}{a_e^{n_1}} \quad (\text{III.93})$$

obținând expresia:

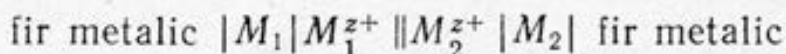
$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{a_{\text{Red}_1}}{a_{\text{Ox}_1}} \quad (\text{III.94})$$

care reprezintă ecuația lui Nernst pentru potențialul de electrod. Prin urmare, potențialul standard de electrod se va defini atunci când la o temperatură dată activitățile a_{Red} și a_{Ox} sunt egale cu unitatea.

Potențialul de electrod reprezintă t. e. m. a celulei galvanice constituite din electrodul standard de hidrogen și electrodul al cărui potențial dorim să-l aflăm. Conform recomandărilor IUPAC, semnul potențialului de electrod se stabilește în conformitate cu convenția europeană. În convenția europeană semnul potențialului de electrod este condiționat de polaritatea sa observată la instrumentul de măsură, atunci când determinarea se realizează cu electrodul standard de hidrogen. Deoarece semnul potențialului de electrod, așa cum se determină la aparatul de măsură, este invariant, iar entalpia liberă ΔG este bivariantă ca semn, în convenția europeană trebuie ca totdeauna reacția de echilibru pentru fiecare

din electrozii celulei reversibile să fie scrisă ca o reacție de reducere. Deși o formulare oarecum diferită față de cea a convenției europene o dă Comitetul Internațional de Termodinamică și CINETICĂ Electrochimică (CITCE) în 1967, și în acest caz semnul potențialului de electrod este același ca și în convenția europeană.

Conform convenției europene, elementul galvanic, utilizat în determinarea potențialului unui electrod, este reprezentat prin scrierea electrodului standard de hidrogen (ESH) în stânga. Forma de reprezentare a unui element galvanic, conform recomandărilor CITCE, care se utilizează în prezent, este:



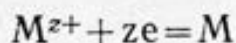
firul metalic fiind firul conductor de legătură din porțiunea exterioră a circuitului celulei. În reprezentarea elementului galvanic, bara verticală desemnează o interfază (fie metal/metal, fie metal/soluție de electrolit), iar bara dublă, prezența punții electrolitice.

III.3.3. Tipuri de electrozi

Un metal sau un semiconductor imersat într-o soluție de electrolit poate defini un electrod.

Clasificarea electrozilor se face plecând de la natura chimică a substanțelor ce reprezintă formele Ox (oxidant) și Red (reducător), care participă la procesele de electrod. Se disting următoarele specii de electrozi:

1. Electrozi de specia I, ce constau dintr-un metal imersat în soluția ionilor proprii și care sunt reversibili în raport cu cationul. La interfaza metal/soluție de electrolit decurge procesul:



pentru care expresia potențialului de electrod va fi:

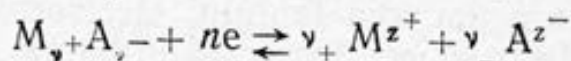
$$\varepsilon_{M^{z+}/M} = \varepsilon_{M^{z+}/M}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M^{z+}}}{a_M} \quad (\text{III.95})$$

conform relației (III.94). Dacă metalul se depune în stare pură, atunci $a_M = \text{const} = 1$ și, prin urmare, expresia potențialului de electrod pentru electrozii de specia I devine:

$$\varepsilon_{M^{z+}/M} = \varepsilon_{M^{z+}/M}^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}} \quad (\text{III.96})$$

În această categorie intră și electrozii amalgamați, pentru care activitatea metalului $a_M \neq 1$.

2. Electrozi de specia a II-a, care constau dintr-un metal acoperit cu o sare greu solubilă a sa, imersat într-o soluție de electrolit, ce conține un anion comun cu sarea ce acoperă metalul. Reacția reversibilă de electrod este asigurată în acest caz de către anioni. Considerând metalul M și sarea greu solubilă $M_{\nu+}A_{\nu-}$, procesul global de electrod se poate scrie:



unde $n = \nu_+ z_+ = \nu_- |z_-|$. Pentru stabilirea expresiei potențialului de electrod, de la procesul reversibil: $M^{z+} + z_+ e \rightleftharpoons M$, pentru care:

$$\varepsilon = \varepsilon_{M^{z+}/M}^{0'} + \frac{RT}{z_+ F} \ln a_{M^{z+}}$$

având în vedere că

$$a_{M^{z+}} = \left(\frac{P_{S, M_{\nu+} A_{\nu-}}}{a_{A^{z-}}^{\nu_-}} \right)^{1/\nu_+}$$

se obține:

$$\varepsilon = \varepsilon_{M^{z+}/M}^{0'} + \frac{RT}{\nu_+ z_+ F} \ln P_{S, M_{\nu+} A_{\nu-}} - \frac{\nu_- RT}{\nu_+ z_+ F} \ln a_{A^{z-}} \quad (\text{III.97})$$

unde $P_{S, M_{\nu+} A_{\nu-}}$ este produsul de solubilitate al sării greu solubile. La o temperatură dată primii doi termeni au valori constante și vor defini potențialul standard al electrolitului de specia a II-a ε^0 , iar din condiția de electroneutralitate:

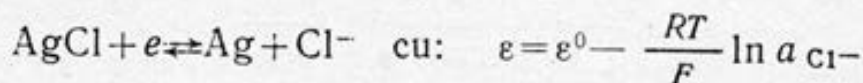
$$\nu_+ z_+ = \nu_- |z_-| \Rightarrow \frac{\nu_-}{\nu_+ z_+} = \frac{1}{|z_-|}$$

astfel încât expresia finală a potențialului de electrod pentru electrozii de specia a II-a va fi:

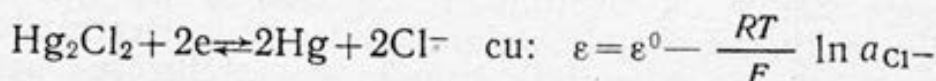
$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{RT}{|z_-| F} \ln a_{A^{z-}} \quad (\text{III.98})$$

Drept exemplu de electrozi de specia a II-a putem menționa electrozii de referință:

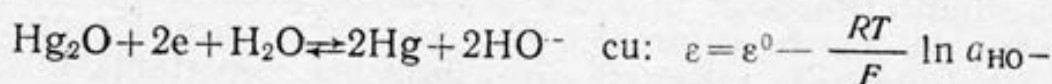
1. electrodul de clorură de argint:



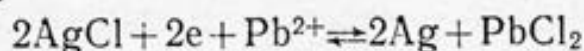
2. electrodul de calomel:



3. electrodul de oxid de mercur:



3. Electrozi de specia a III-a, care prezintă mai mult interes teoretic decât practic, în acest caz, metalul se află în contact cu două sări greu solubile. Ca exemplu: $\text{Pb}^{2+}|\text{PbCl}_2, \text{AgCl}, \text{Ag}$, unde are loc următorul proces de electrod:



constatându-se că la funcționarea lanțului electrochimic în care se află și un astfel de electrod, are loc transformarea sării mai puțin solubile în cea mai solubilă ($P_{s, \text{AgCl}} \ll P_{s, \text{PbCl}_2}$). Pentru stabilirea expresiei potențialului de electrod, în acest caz ținem cont că:

$$\varepsilon = \varepsilon^{0'} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+} \quad (\text{III.99})$$

și în același timp că:

$$a_{\text{Ag}^+} = \frac{P_{s, \text{AgCl}}}{a_{\text{Cl}^-}}$$

iar

$$a_{\text{Cl}^-} = \sqrt{\frac{P_{s, \text{PbCl}_2}}{a_{\text{Pb}^{2+}}}}$$

și, înlocuind în relația (III.99), rezultă:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{0'} + \frac{RT}{F} \ln P_{s, \text{AgCl}} - \frac{RT}{2F} \ln P_{s, \text{PbCl}_2} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Pb}^{2+}}$$

în care primii trei termeni, la o temperatură dată, vor avea o valoare constantă și vor defini valoarea potențialului standard a acestui electrod:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Pb}^{2+}} \quad (\text{III.100})$$

4. Electrozi redox, în care electrodul este constituit dintr-un metal inert (platină, aur sau mercur) care nu participă la procesele de la electrod, fiind doar transmițătorul de electroni între substanțele Ox și Red. În general, un electrod redox poate fi reprezentat sub forma: $\text{Pt}|\text{Ox}, \text{Red}$, iar procesul ce are loc la electrod: $\text{Ox} + ze \rightleftharpoons \text{Red}$, cu

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad (\text{III.101})$$

Procesele care au loc la electrozii redox sunt mai complicate decât procesele simple de electrod ale electrozilor de specia I. Din acest motiv, evaluarea potențialelor standard ale electrozilor redox întâmpină o serie de dificultăți, cum ar fi: înlăturarea potențialului de joncțiune lichidă, nesiguranța cu privire la concentrația reală a diferitelor specii prezente, din cauza disocierii incomplete, a formării de complecși, precum și a hidrolizei sărurilor prezente. În sfârșit, factorii de activitate au o influență importantă în deter-

minarea potențialului de electrod, așa cum reiese din considerațiile ce urmează.

În cazul simplu al unui sistem ce constă din doi ioni ce transportă sarcini diferite (de exemplu $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ și $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$), desemnate prin Ox și Red, ecuația potențialului de electrod este dată de relația (III.101), în care, dacă vom avea în vedere că: $a_i = f_i c_i$, unde f_i este factorul de activitate, se obține:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{\text{Ox}}}{c_{\text{Red}}} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{f_{\text{Ox}}}{f_{\text{Red}}} \quad (\text{III.102})$$

Folosind relația ce definește factorul de activitate al unei specii ionice obținute pe baza primei aproximări a teoriei Debye-Hückel:

$$\lg f_i = -z_i^2 h \sqrt{I} \quad (\text{III.103})$$

în care: z_i — sarcina ionului; I — tăria ionică a soluției; h — o constantă definită ca fiind:

$$h = 1,825 \cdot 10^6 (\varepsilon T)^{-3/2}$$

unde: ε — permitivitatea electrică relativă a mediului; T — temperatura absolută la care se află soluția. Prin înlocuire în relația (III.102), se obține:

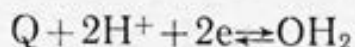
$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{\text{Ox}}}{c_{\text{Red}}} + \frac{2,303 RT}{zF} (z_{\text{Red}}^2 - z_{\text{Ox}}^2) h \sqrt{I} \quad (\text{III.104})$$

Pentru cele mai multe sisteme de oxido-reducere $z_{\text{Red}}^2 - z_{\text{Ox}}^2$ are valoare relativ mare (în exemplul considerat această diferență este egală cu 7), astfel valoarea ultimului termen din expresia potențialului de electrod devine considerabilă. Tăria ionică de asemenea va avea o valoare relativ mare chiar și în soluții diluate. S-a căutat să se elimine sau cel puțin să se reducă sursele de erori în evaluarea potențialului standard al electrozilor redox. Din acest motiv se utilizează săruri puternic disociate, cum ar fi perclorații (acolo unde este posibil) și se fac corecții pentru reacția de hidroliză. Semicelulele se construiesc astfel încât valoarea potențialului de difuzie să fie foarte mică și care să poată fi determinată la nevoie. Rezultatele se extrapolează la diluție infinită, pentru a evita corecțiile de activitate.

Valoarea potențialelor a electrozilor redox simpli se poate corela cu potențialele standard ale electrozilor de specia I prin regula lui Liuter. Pe această bază, de exemplu pentru sistemul $\text{Pt}|\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+$, potențialul standard de electrod va fi:

$$\varepsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 = 2 \varepsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - \varepsilon_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^0 \quad (\text{III.105})$$

Electrozii redox, caracterizați prin procese de electrod la care participă ionii de hidrogen, pot servi ca electrozi indicatori de pH. Un exemplu caracteristic este electrodul de chinhidronă, unde are loc reacția:



În care Q este chinona, iar QH_2 hidrochinona. La dizolvarea chinhidronei (amestec de chinonă și hidrochinonă), se formează un amestec echimolecular de chinonă și hidrochinonă, iar în soluții diluate se consideră $a_Q \approx a_{QH}$, încât expresia potențialului de electrod pentru electrodul de chinhidronă va fi:

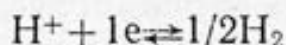
$$\varepsilon_Q = \varepsilon_Q^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_Q a_{H^+}^2}{a_{QH_2}} \quad (III.106)$$

La temperatura de 25°C, expresia potențialului de electrod pentru electrodul de chinhidronă devine:

$$\varepsilon_Q = \varepsilon_Q^0 - 0,059 \text{ pH} \quad (III.107)$$

ceea ce indică o dependență liniară între ε și pH, pe această bază putându-se calcula pH-ul soluției, utilizând ca electrod indicator electrodul de chinhidronă.

Ca electrozi redox pot fi amintiți și electrozii gazoși. Electrodul gazos constă dintr-un metal inert (deseori platina sau platina platinată) peste care se suflă un gaz activ electrochimic. Moleculele de gaz se adsorb pe suprafața metalului, descompunându-se în atomi, iar atomii adsorbiți participă nemijlocit la reacția de electrod. Deoarece între moleculele fazei gazoase și atomii adsorbiți se stabilește echilibrul, la scrierea echilibrului de electrod, starea adsorbită, intermediară, este omisă. Ca exemplu de electrod gazos, reversibil prin cation, este electrodul de hidrogen, unde se stabilește echilibrul:

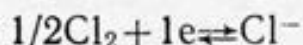


care poate fi reprezentat: $Pt, H_2 (g, p_{H_2}) | a_{H^+}$ și al cărui potențial de electrod va fi:

$$\varepsilon = \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} - \frac{RT}{2F} \ln p_{H_2} \quad (III.108)$$

Electrodul standard de hidrogen (ESH), al cărui potențial de electrod este zero la orice temperatură, se caracterizează prin $a_{H^+} = 1$ și $p_{H_2} = 1 \text{ atm}$.

Ca exemplu de electrod gazos, reversibil prin anion, poate servi electrodul de clor. Echilibrul ce se stabilește în acest caz este:



iar expresia potențialului de electrod va fi:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{2F} \ln p_{Cl_2} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} \quad (III.109)$$

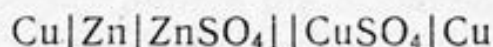
III.3.4. Celule galvanice

Celula galvanică, sau element galvanic, sau pilă galvanică cum mai este denumită, se poate defini ca fiind un ansamblu de doi electrozi, constituiți din același metal sau din metale diferite. Diferența de potențial ce apare între electrodul pozitiv și cel negativ ale celulei galvanice va defini t. e. m. a acesteia:

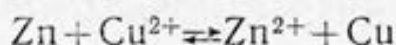
$$E = \varepsilon_+ - \varepsilon_- \quad (\text{III.110})$$

Această diferență de potențial este forța care pune în funcțiune celula galvanică și de aceea reprezintă măsura tendinței de reacție a celor doi electrozi ai săi. După natura reacțiilor ce au loc la electrozi, se disting:

a) Celule galvanice reversibile sau nepolarizabile, în care reacția ce are loc în celulă poate fi inversată, prin creșterea sau scăderea infimitezimală a potențialului peste sau sub valoarea tensiunii electromotoare de echilibru. O astfel de celulă este pila Daniell-Iacobi, care produce un faraday de electricitate, atunci când în soluție trece un mol de echivalenți gram de zinc la anod, iar la catod se depune un mol de echivalenți gram de cupru. Dacă se inversează curentul prin aplicarea unei tensiuni exterioare și se trece aceeași cantitate de electricitate, celula va reveni la starea inițială. Celula Daniell-Iacobi conține doi electrozi reversibili și se reprezintă astfel:



energia electrică producându-se pe baza reacției:

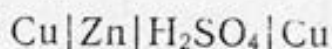


T. e. m. a acestei celule galvanice este dată de relația:

$$E = \left(\varepsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}} \right) - \left(\varepsilon_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}} \right) + \Delta\varphi_{\text{dif}} \quad (\text{III.111})$$

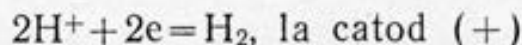
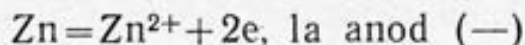
în care $\Delta\varphi_{\text{dif}}$ este potențialul de difuzie ce apare între cele două soluții, care la 25°C și la concentrații egale ale CuSO_4 și ZnSO_4 este de aproximativ $-9,5 \cdot 10^{-5} \text{ V}$, o valoare mică, încât pe baza potențialelor standard ale celor doi electrozi, în aceste condiții se poate lua $E^0 = 1,10 \text{ V}$.

b) Celule galvanice ireversibile sau polarizabile, în care inversarea polarității electrozilor și trecerea curentului electric nu mai aduc celula la condițiile inițiale. Ca exemplu poate servi pila Volta, reprezentată prin lanțul electrochimic:

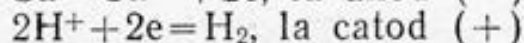
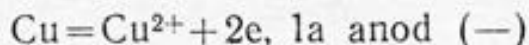


La trecerea unui faraday de electricitate prin pila Volta, va trece în soluție un mol de echivalenți de zinc și se va elibera la electro-

dul de cupru un mol de echivalenți de hidrogen, conform reacțiilor:



Dacă se va schimba polaritatea electrozilor și se va trece aceeași cantitate de electricitate, în soluție va trece un mol de echivalenți de Cu și se va degaja la electrodul de Zn în mol de echivalenți de H_2 , conform reacțiilor:

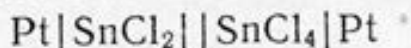


prin urmare, curentul în sens invers nu a adus celula la condițiile inițiale.

Un alt criteriu de clasificare a celulelor galvanice l-ar constitui cauza ce creează diferența de potențiali între cei doi electrozi ai celulei, din acest punct de vedere existând:

1. Celule galvanice chimice sunt acele celule galvanice constituite din doi electrozi diferiți, de exemplu celula constituită din electrodul de calomel și chinhidronă sau pila Daniell-Iacobi. În general, în aceste celule galvanice curentul electric se obține pe baza reacției chimice ce are loc. E de menționat că în cazul celulelor galvanice reversibile t. e. m. se determină din valoarea travaliului electric maxim realizat în reacție ($W_e = zFE$).

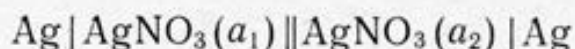
2. Celule galvanice redox, care se formează prin imersarea a doi electrozi inerti (de obicei din platină) în soluții ce conțin agenții oxidant și reducător, constituind o celulă galvanică reversibilă. Spre exemplu menționăm celula:



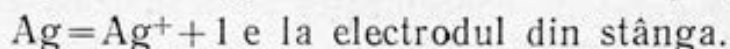
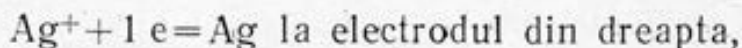
Combinând o serie de reacții oxido-reducătoare, se poate construi un număr mare de celule galvanice redox. Inconvenientul constă în aceea că estimarea t. e. m. este aproximativă: în primul rând, din cauza imposibilității determinării exacte a potențialului de difuzie și, în al doilea rând, din cauza înlocuirii inevitabile a activității ionilor individuali în ecuația lui Nernst cu activitățile medii sau concentrațiile acestor ioni.

Punțile electrolitice utilizate în celulele galvanice atât pentru a separa componenții activi ai săi, cât și pentru a reduce potențialele de difuzie, introduc, totuși, un potențial de joncțiune lichidă de valoare necunoscută, astfel că în măsurătorile de termodinamică electrochimică ele trebuie evitate. De asemenea punțile electrolitice sunt de nedorit în sistemele de baterii electrice. Din acest motiv la constituirea celulei galvanice se utilizează un conector adecvat, care să separe fizic cei doi electroliți, conector ce trebuie să posede proprietăți ion-selective. De obicei acesta este format dintr-un electrod metalic central (caz în care celula ce rezultă este o celulă dublă), fie dintr-o membrană ion-selectivă lichidă sau solidă.

3. Celule galvanice de concentrație, constau din doi electrozi ai aceluiași metal M, care se introduc în soluții ce conțin ionii metalului MA, de concentrații diferite. Ca exemplu:



unde a_1 și a_2 sunt activitățile ionilor Ag^+ din soluțiile de AgNO_3 și $a_2 > a_1$. Valorile diferite ale activităților asigură existența diferenței de potențial între cei doi electrozi, ceea ce la închiderea circuitului conduce la apariția curentului electric. Funcționarea acestui element galvanic se bazează pe următoarele procese de electrod:



Este evident că în celula galvanică nu se produce o reacție chimică propriu-zisă. Totuși funcționarea celulei galvanice va duce la scăderea activității ionilor de Ag^+ din soluția de $\text{AgNO}_3(a_2)$ și creșterea activității ionilor Ag^+ din soluția de $\text{AgNO}_3(a_1)$, astfel încât activitățile acestor ioni se vor egaliza. Sursa de energie electrică a acestor celule galvanice o va constitui travaliul maxim realizat la egalizarea izotermă a activităților. Deci acest proces are loc cu absorbție de căldură din mediul exterior, putând spune că sursa de energie electrică a celulei galvanice de concentrație o constituie căldura din mediul exterior. T. e. m. a celulei galvanice de concentrație se poate obține pe baza expresiei potențialului de electrod:

$$E = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 = \left(\varepsilon_2^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_2 \right) - \left(\varepsilon_1^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_1 \right) \quad (\text{III.112})$$

dar în acest caz: $\varepsilon_1^0 = \varepsilon_2^0$ și atunci:

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (\text{III.113})$$

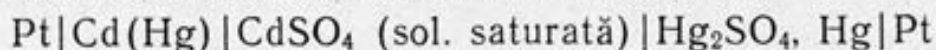
Celulele galvanice de concentrație pot fi obținute din doi electrozi ai aceluiași amalgam, dar de concentrații diferite și o soluție a metalului ce constituie amalgamul, din doi electrozi identici de specia I, a II-a sau a III-a, imersați în soluții de aceeași compoziție, dar de concentrații diferite, din electrozi gazoși identici, care funcționează la presiuni diferite ale gazelor.

Se deosebesc celule galvanice de concentrație fără transport, adică nu există interfața a două soluții în celula respectivă, și celule galvanice de concentrație cu transport, când există o astfel de interfață. Celulele galvanice de concentrație formate din doi electrozi amalgamați, de concentrații diferite ale amalgamurilor, sau din doi electrozi gazoși, presiunile gazelor fiind diferite, conțin o soluție de electrolit și reprezintă celule galvanice de concentrație fără transport sau fără joncțiune lichidă. Putem menționa

următoarea celulă galvanică de concentrație fără transport: $\text{Pt}|\text{Zn}(a_1), (\text{Hg})|\text{ZnSO}_4|\text{Zn}(a_2), (\text{Hg})|\text{Pt}$, a cărei t. e. m. este:

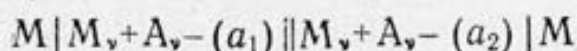
$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (\text{III.114})$$

Printre celulele galvanice de concentrație fără transport o importanță deosebită o are celula reprezentată sub forma:



care stă la baza construirii elementului standard Weston, a cărui t. e. m. este foarte stabilă și prezintă un coeficient mic de temperatură, motiv pentru care se utilizează în calitate de standard în măsurătorile potențiometrice.

O celulă galvanică de concentrație cu transport, sub formă generală, poate fi reprezentată astfel:



unde cei doi electrozi de specia I sunt reversibili prin cationii M^{z+} .

Lucrarea I

Determinarea tensiunii electromotoare a unui element galvanic

Tensiunea electromotoare a unui element galvanic este o mărime termodinamică ce caracterizează sistemul electrochimic aflat la echilibru, astfel determinarea sa este necesar să se realizeze în absența curentului electric. Practic aceasta are loc în condițiile în care intensitatea curentului în circuitul elementului galvanic este atât de mică încât nu va deplasa sensibil starea de echilibru.

T. e. m. a unui element galvanic se poate determina direct cu ajutorul unui voltmetru cu rezistență internă foarte mare (10^7 — $10^{12}\Omega$). În acest caz se măsoară, de fapt, tensiunea la bornele pilei și nu t. e. m., deoarece pila debitează un curent în timpul determinării. În prezent o largă utilizare au căpătat voltmetrele catodice caracterizate pe o rezistență de intrare foarte mare (10^9 — $10^{12}\Omega$). Prin conectarea elementului galvanic la un astfel de voltmetru, prin circuit, vor trece curenți foarte mici, care, practic, nu scot sistemul din starea de echilibru.

O altă metodă de determinare a t. e. m. este metoda compensației, când curenții ce pot exista în circuitul elementului galvanic sunt puși în evidență prin sensibilitatea unui instrument de zero (galvanometru). De fapt la momentul compensației, tensiunea exterioară compensează tensiunea elementului galvanic, astfel curentul din circuitul în care se află și elementul galvanic este egal cu zero, conform indicației galvanometrului. Schema de principiu

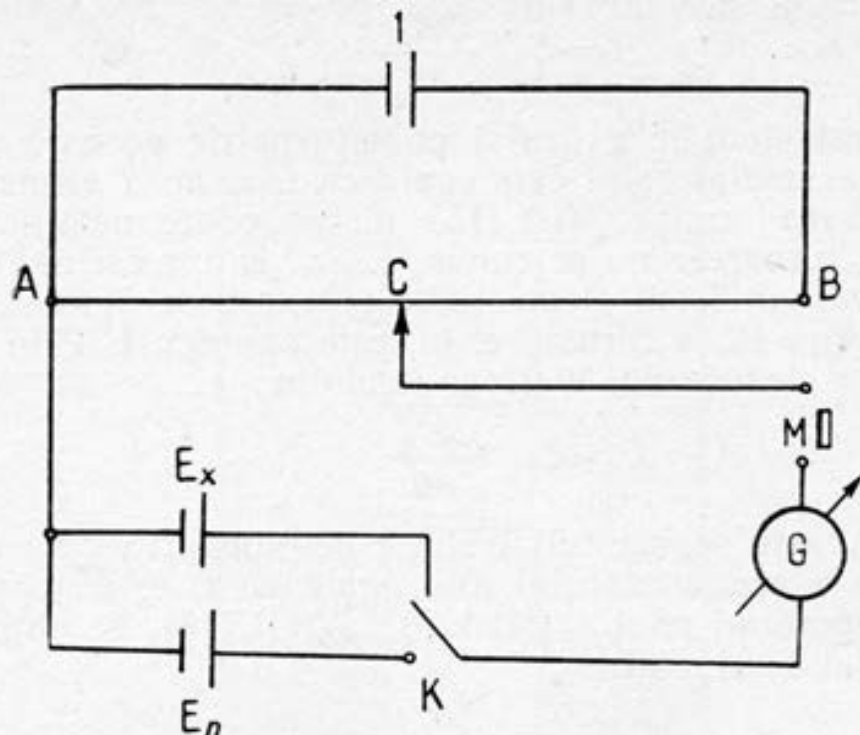


Fig. III.14. Schema de principiu pentru determinarea t. e. m. prin metoda compensației; I — acumulator (sursă de curent continuu); AB — fir potențiometric; G — galvanometru; E_n — elementul Weston; E_x — elementul de studiat; K — întrerupător; C — contactul mobil; M — întrerupătorul Morse

pentru determinarea t. e. m. prin metoda compensației este prezentată în figura III.14.

Dispozitivul de compensație constă dintr-o sursă de curent continuu (acumulatorul I), a cărei tensiune poate fi culeasă pe firul potențiometric AB , galvanometrul G de sensibilitatea $10^{-6}A$, elementul Weston E_n , elementul de studiat E_x , întrerupătorul K , contactul mobil C și întrerupătorul Morse M . Acumulatorul I este instalat la capetele firului AB . Cu ajutorul întrerupătorului Morse M , de pe firul potențiometric AB se poate culege o tensiune cuprinsă între zero și tensiunea acumulatorului E_{ac} prin intermediul contactului mobil C . Tensiunea acumulatorului este opusă t. e. m. a elementului galvanic conectat la dispozitivul de compensație, deoarece conectarea atât a acumulatorului, cât și a elementului se realizează la aceeași polaritate. Deplasând contactul C de-a lungul firului AB , prin apăsarea întrerupătorului Morse M , se poate găsi o astfel de poziție, la care căderea de tensiune a acumulatorului pe porțiunea AC să fie egală cu t. e. m. a elementului de studiat. Pentru a stabili exact punctul de compensare, este necesară deplasarea contactului la dreapta și la stânga cu 1 mm față de punctul de compensație aflat. Prin aceasta, acul galvanometrului trebuie să devieze de la poziția zero cu aceeași valoare (aproximativ 1—3 diviziuni) într-o parte și cealaltă. În momentul compensării, galvanometrul arată absența curentului electric, iar t. e. m. a elementului va fi:

$$E_x = E_{ac} \frac{AC_x}{AB} \quad (\text{III.115})$$

unde AC_x este lungimea firului potențiometric pe care căderea de tensiune a acumulatorului este egală cu t. e. m. a elementului galvanic. Pe baza ecuației (III.115) nu se poate nemijlocit calcula valoarea E_x , deoarece nu se cunoaște E_{ac} . Din acest motiv, în rețea se va conecta, în locul elementului galvanic de studiat, elementul normal Weston E_n , a cărui t. e. m. este cunoscută. Prin compensarea t. e. m. a elementului Weston, se obține:

$$E_n = E_{ac} \frac{AC_n}{AB} \quad (\text{III.116})$$

în care AC_n este segmentul firului potențiometric, pe care căderea de tensiune a acumulatorului este egală cu t. e. m. a elementului Weston. Raportând relația (III.115) la (III.116), se obține t. e. m. a elementului de studiat:

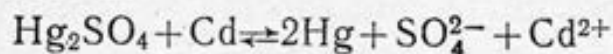
$$E_x = E_n \frac{AC_x}{AC_n} \quad (\text{III.117})$$

unde E_n/AC_n reprezintă valoarea diviziunii firului potențiometric. Modificarea tensiunii acumulatorului influențează valoarea diviziunii, de aceea în timpul determinărilor este necesar ca ea periodic să se verifice.

Pentru măsurarea t. e. m. a elementelor galvanice, după cum s-a arătat anterior, în schema de compensație se utilizează, în calitate de etalon, de regulă, elementul Weston. Unul din electrozii elementului Weston este constituit din amalgam de cadmiu (12,5% Cd), care se află în contact cu o soluție apoasă saturată de CdSO_4 , în calitate de electrolit. Al doilea electrod este format din mercur și sulfat de mercur(I) solid în soluție de sulfat de cadmiu, conform figurii III.15.

Reprezentarea convențională a elementului Weston este următoarea:

(—)Cd(12,5%), (Hg) | $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (saturată) | $\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s}), \text{Hg}(+)$
T. e. m. a acestui element este de o reproductibilitate foarte bună și caracterizată de un coeficient de temperatură mic, ceea ce permite utilizarea elementului Weston în calitate de standard în măsurătorile potențiometrice. Reacția care are loc în elementul Weston poate fi scrisă sub forma:



iar t. e. m. se poate calcula cu relația:

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Hg}}^2 a_{\text{SO}_4^{2-}} a_{\text{Cd}^{2+}}}{a_{\text{Cd}} a_{\text{Hg}_2\text{SO}_4}}$$

Considerând activitățile fazelor solide constante și egale cu unitatea, t. e. m. a elementului Weston devine:

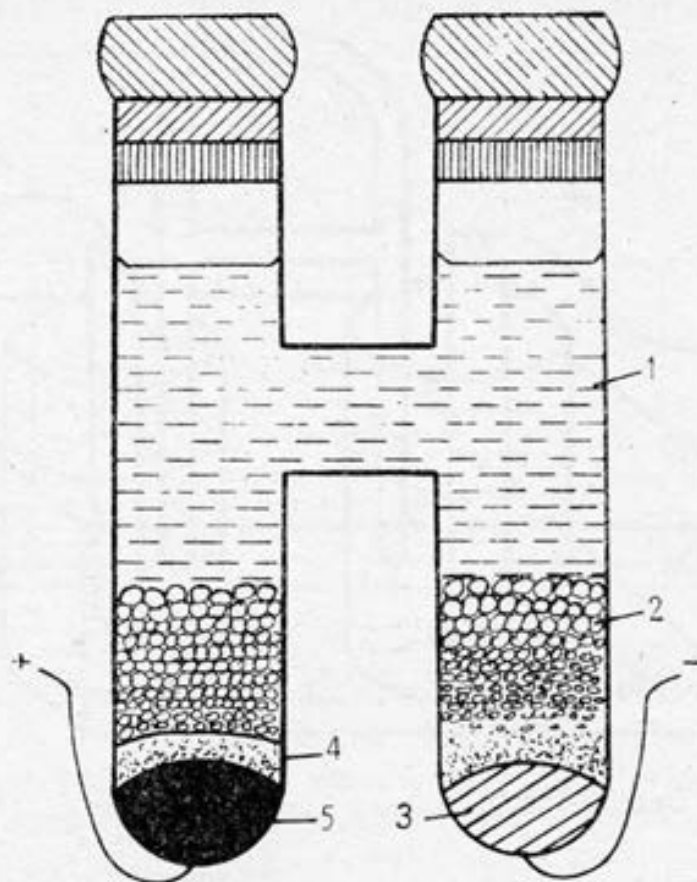


Fig. III.15. Elementul Weston: 1 — soluție de CdSO_4 ; 2 — cristale de $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$; 3 — amalgam de cadmiu; 4 — cristale de Hg_2SO_4 ; 5 — mercur

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{CdSO}_4} \quad (\text{III.118})$$

La 20°C t. e. m. a elementului Weston este egală cu 1,01864 V. În intervalul $0 \div 40^\circ\text{C}$, dependența t. e. m. a elementului Weston de temperatură este dată de expresia:

$$E = E_{20} - 4,06 \cdot 10^{-5} (t - 20) - 9,5 \cdot 10^{-7} (t - 20)^2 + 10^{-8} (t - 20)^3 \quad (\text{III.119})$$

unde: t — temperatura elementului; $^\circ\text{C}$; E_{20} — t. e. m. la 20°C .

La determinarea t. e. m. este necesar să se respecte următoarele: a) conectarea circuitului prin intermediul întrerupătorului Morse trebuie să fie de scurtă durată, deoarece funcționarea mai îndelungată conduce la modificarea t. e. m. ca urmare a încălcării echilibrului electrochimic; funcționarea îndelungată a elementului Weston poate cauza distrugerea sa; b) clemele electrozilor să nu vină în contact cu soluțiile; c) să se verifice după câteva determinări de t. e. m. ale elementului galvanic de studiat constanța t. e. m. a acumulatorului cu elementul Weston. Modificarea indicațiilor prin verificarea acumulatorului dovedește prezența unui contact necorespunzător.

Înainte de punerea în funcțiune a dispozitivului de compensa-

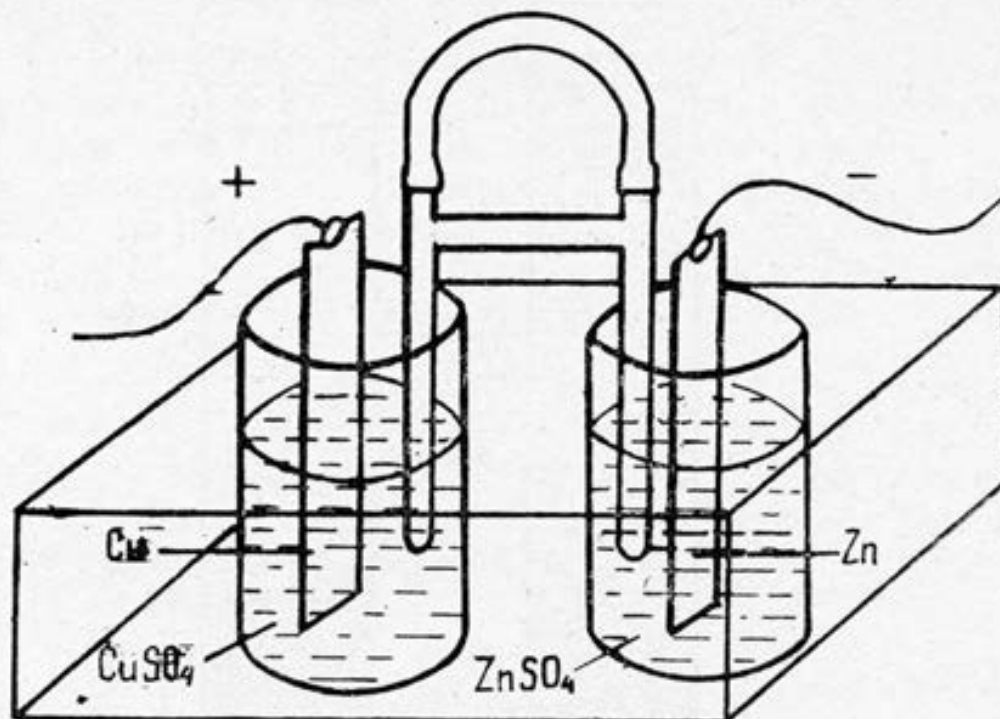


Fig. III.16. Pila Daniell-Iacobi

ție, trebuie verificate polaritatea și conectarea corectă a elementului galvanic în studiu și contactele acumulatorului. De urmărit ca în puntea electrolitică să nu fie bule de aer, deoarece prin aceasta se va încălca contactul dintre soluții.

Ca aplicație practică a determinării t. e. m. se va utiliza pila Daniell-Iacobi, menționată anterior. Această pilă galvanică este constituită dintr-o plăcuță de cupru, imersată într-o soluție de sulfat de cupru(II), și o plăcuță de zinc, imersată într-o soluție de sulfat de zinc. Unirea celor două soluții de electroliți se realizează prin intermediul unei punți electrolitice (figura III.16), pentru evitarea potențialului de difuzie. Plăcuța de cupru, înainte de a fi imersată în soluție, se curăță cu șmirghel, se spală cu apă distilată și se acoperă electrolitic cu cupru; electrodul de zinc se amalgamează prin imersarea sa câteva secunde în soluție de nitrat de mercur(I), se pune pe ea o picătură de mercur și se șterge cu hârtie de filtru până la acoperirea uniformă a suprafeței electrodului cu amalgam de zinc. Prin aceasta potențialul nu se modifică, deoarece prin prezența simultană a două metale potențialul este determinat de valoarea potențialului metalului mai puțin nobil (în cazul dat de zinc). Într-un pahar se toarnă soluție de sulfat de cupru(II), iar în altul, soluție de sulfat de zinc, astfel încât jumătate din suprafața electrozilor să fie imersată în lichid; după introducerea electrozilor se fixează puntea electrolitică. Se obține elementul galvanic, care se conectează la dispozitivul de măsurare, adică la voltmetrul cu rezistență internă mare, obținându-se direct t. e. m., sau la dispozitivul de compensație prezentat anterior. Se va determina t. e. m. a elementului Daniell-Iacobi la diferite concentrații

ale soluțiilor. Datele obținute se vor trece într-un tabel de forma:

c_{CuSO_4} , mol/kg	c_{ZnSO_4} , mol/kg	AC_n	AC_x	E_{comp}	E_{dir}	E_{Nernst}	Erorile de măsurare
0,005	0,005						
0,01	0,01						
0,05	0,05						
0,005	0,05						

Datele obținute se vor compara cu valorile calculate conform ecuației lui Nernst, știind că pentru elementul dat:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{m_{\text{Cu}^{2+}}}{m_{\text{Zn}^{2+}}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\gamma_{\text{Cu}^{2+}}}{\gamma_{\text{Zn}^{2+}}} \quad (\text{III.120})$$

unde cu m_i am notat molalitățile, iar cu γ_i factorii molali de activitate. Deoarece pentru electroliții simetrici, factorii de activitate ai ionilor individuali se pot lua egali cu factorii de activitate medii ai electrolitului din care provine ionul și care se găsesc pentru o serie de electroliți tabelati (tabelul III.3), pe baza măsurărilor lui E la valori $m_{\text{Cu}^{2+}} = m_{\text{Zn}^{2+}}$, se poate calcula E^0 cu relația:

$$E^0 = E - \frac{RT}{2F} \ln \frac{\gamma_{\pm}(\text{CuSO}_4)}{\gamma_{\pm}(\text{ZnSO}_4)} \quad (\text{III.121})$$

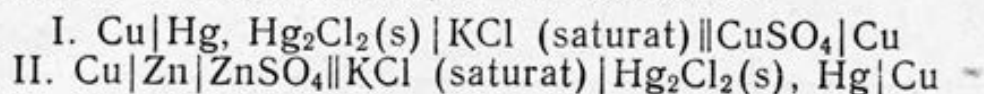
Determinările se efectuează la 25°C (instalația de lucru se termostatează), iar pentru t. e. m. standard se va întocmi tabelul:

c_{ZnSO_4} , mol/kg	c_{CuSO_4} , mol/kg	$\gamma_{\pm}(\text{ZnSO}_4)$	$\gamma_{\pm}(\text{CuSO}_4)$	E , V	E_{exp}^0

Valoarea medie E_{exp}^0 se compară cu valorile tabelate E_{tab}^0 . Efectuând măsurătorile t. e. m., E , în soluții de diferite concentrații și calculând E^0 conform relației (III.121), se poate estima eroarea introdusă în calculul lui E^0 datorită prezenței totuși a unui poten-

țial de difuzie dat de diferența de concentrație în elementul galvanic constituit.

Pentru măsurarea potențialului de electrod a electrozilor de cupru și zinc se utilizează electrodul standard de calomel (ESC), constituindu-se următoarele lanțuri electrochimice:



Tabelul III.3. Factorii de activitate medii ai ionilor în soluțiile de CuSO_4 și ZnSO_4 .

$c, \text{ mol/kg}$	γ_{CuSO_4}	γ_{ZnSO_4}
0,001	0,74	0,70
0,005	0,53	0,48
0,01	0,41	0,39
0,05	0,20	0,20
0,1	0,16	0,15

T. e. m. a primului lanț electrochimic este foarte mică, de aceea pentru măsurarea exactă a sa este necesar să se conecteze în serie elementul Weston. Astfel se măsoară t. e. m. globală, din care scăzând t. e. m. a elementului Weston, se obține valoarea t. e. m. E_1 , din care se calculează potențialul de electrod:

$$E_1 = \varepsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \varepsilon_{\text{cal}} \Rightarrow \varepsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_1 + \varepsilon_{\text{cal}}$$

Pentru al doilea lanț electrochimic, t. e. m. E_2 este suficient de mare și conectarea elementului Weston nu mai este necesară. În acest caz vom avea:

$$E_2 = \varepsilon_{\text{cal}} - \varepsilon_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} \Rightarrow \varepsilon_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \varepsilon_{\text{cal}} - E_2$$

Putem concluziona că în lucrarea dată se vor urmări:

- determinarea t. e. m. a elementului Daniell-Iacobi la diferite concentrații (activități) ale electroliților;
- determinarea t. e. m. standard a elementului Daniel-Iacobi și influența difuziei asupra valorii acestuia;
- determinarea potențialelor de electrod ale electrozilor de cupru și zinc, utilizând ca electrod de referință electrodul de calomel;

d) compararea diferențelor potențialelor de electrod pentru concentrațiile corespunzătoare ale electroliților, cu valorile calculate pentru t. e. m. a elementului Daniell-Iacobi;

e) estimarea erorii determinărilor.

Datele obținute se trec în tabelul:

Elementul	$c_{\text{electr'}}$ mol/kg	$E_{\text{dir.}}$	AC_n	AC_x	$E_{\text{comp.}}$	ϵ_{cal}	γ_{calc}	Erorile de măsurare
I	0,005 0,05							
II	0,005 0,05							

Lucrarea 2

Determinarea dependenței de temperatură a t.e.m.
a celulei galvanice și calcularea funcțiilor
termodinamice ale reacției ce are loc în celulă

În lucrarea de față se constituie un element galvanic a cărui t. e. m. se determină la diferite temperaturi, se calculează coeficientul de temperatură al elementului galvanic, precum și funcțiile termodinamice ce caracterizează reacția chimică care are loc în elementul galvanic constituit.

Se va construi elementul galvanic în componența căruia va fi electrodul de clorură de argint, cuplat cu un electrod de zinc. Electrodul de clorură de argint poate fi obținut prin sudarea unui fir de argint cu o plăcuță de argint de $2 \div 3 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$, pe care se depune AgCl pe cale termică sau electrochimică. Firul de argint se introduce într-un tub de sticlă care se sudează. AgCl se dizolvă în soluție concentrată de KCl, de aceea la pregătirea electrodului de clorură de argint este necesar să se satureze soluția de KCl cu AgCl.

Pentru pregătirea electrodului de zinc, se ia o bară de zinc care se fixează într-o ramă de teflon, prevăzută la partea superioară cu un locaș sub formă de miez șlifat, iar în partea inferioară bara iese din rama de teflon cu 2—3 cm, astfel încât suprafața liberă a barei de zinc să fie de 1—2 cm². Aceasta se curăță cu șmirghel, se spală cu alcool și apă bidistilată, după care, timp de 5—10 secunde se imersează în soluție de Hg₂(NO₃)₂. Suprafața de zinc se amalgamează uniform cu picăturile de mercur care se obțin, cu

ajutorul unei plăcuțe de sticlă cu asperități. Presiunea de vapori a mercurului deasupra amalgamului saturat de zinc este foarte scăzută, de aceea amalgamarea electrodului de zinc nu necesită măsuri speciale de protecție. Întrucât are loc formarea unei soluții saturate de zinc în mercur, activitatea termodinamică a zincului în amalgam nu diferă de activitatea zincului metalic.

Electrozii astfel pregătiți se introduc într-o celulă adecvată, în care se toarnă o soluție de ZnCl_2 de concentrație 0,01 m (sau pe care o va indica cadrul didactic) până la imersarea completă a suprafețelor metalice. Celula se introduce în termostat. Înainte de începerea determinărilor, prin soluție se trece timp de 15—20 min un gaz inert. Se determină t. e. m. a elementului galvanic constituit, la diferite temperaturi, care diferă între ele cu 5—7°C în intervalul de 20—50°C. Termostatarea se realizează menținând celula în termostat, la temperatura stabilită, 25—30 de min înainte de a începe determinările. Apoi se măsoară t. e. m., așa cum este descris în lucrarea 1, de câteva ori la intervale de 5—6 min. Precizia de măsurare a t. e. m. va trebui să fie de $\pm 0,1$ mV. Se vor determina t. e. m. la, cel puțin, patru temperaturi din domeniul 20—50°C. Pe baza datelor obținute se construiește graficul dependenței t. e. m. de temperatură, pe baza căruia se va calcula coeficientul de temperatură al elementului galvanic studiat. Se vor calcula funcțiile termodinamice pentru reacția ce are loc în element: $\text{Zn} + 2\text{AgCl} \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{ZnCl}_2$ pe baza relațiilor:

$$\Delta G = -2FE \quad (\text{III.122})$$

$$\Delta H = -2F \left(E + T \frac{dE}{dT} \right) \quad (\text{III.123})$$

$$\Delta S = 2F \frac{dE}{dT} \quad (\text{III.124})$$

Rezultatele obținute se vor trece în tabelul:

Nr. det.	t , °C	T , K	E , V	ΔG , kJ	$\Delta E/\Delta T$, V/K	ΔH , kJ	ΔS , J/K
-------------	-------------	------------	------------	--------------------	------------------------------	--------------------	---------------------

Lucrarea 3

Determinarea factorului de activitate prin măsurători de t.e.m.

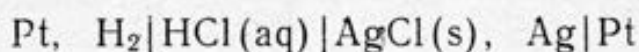
Factorul de activitate mediu al unui electrolit în soluție se definește ca raportul dintre activitatea medie a_{\pm} a electrolitului și concentrația medie a sa, aceste mărimi fiind specifice soluțiilor de

electroliți. Având în vedere că în practică cel mai des se utilizează exprimarea concentrației în molalități (m), atunci factorul mediu molal se va defini prin relația:

$$\gamma_{\pm} = \frac{a_{\pm}}{m_{\pm}} \quad (\text{III.125})$$

Una din metodele de determinare a factorului de activitate, destul de precisă, este cea prin măsurători de t. e. m. Pentru aceasta se realizează un element galvanic de concentrație fără transport (deci va fi neglijabil potențialul de difuzie).

În lucrarea de față vom descrie modul de determinare a factorului de activitate mediu al acidului clorhidric în soluție apoasă. În acest scop se va utiliza elementul galvanic constituit din electrodul de hidrogen, electrodul de clorură de argint, a cărui reprezentare convențională este următoarea:



în care are loc reacția: $\text{H}_2 + 2\text{AgCl} \rightleftharpoons 2\text{HCl} + 2\text{Ag}$.

Pentru stabilirea expresiei t. e. m. a acestui element, vom scrie procesele reversibile de la cei doi electrozi și expresiile potențialelor de electrod, respectând Convenția Europeană în definirea potențialului de electrod și a t. e. m.:

$$\begin{aligned} 2\text{Ag}^+ + 2\text{e}^- &\rightleftharpoons 2\text{Ag}; \quad \varepsilon_2 = \varepsilon_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Ag}^+}^2 \\ 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- &\rightleftharpoons \text{H}_2; \quad \varepsilon_1 = \varepsilon_{\text{H}^+/\text{H}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{H}^+}^2 \end{aligned} \quad (\text{III.126})$$

iar t. e. m.:

$$E = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 = \varepsilon_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - \varepsilon_{\text{H}^+/\text{H}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Ag}^+}}{a_{\text{H}^+}}$$

$$\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-; \quad P_{s, \text{AgCl}} = a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-} \rightarrow a_{\text{Ag}^+} = \frac{P_{s, \text{AgCl}}}{a_{\text{Cl}^-}}$$

și, ținând cont că potențialul standard al electrodului de hidrogen este zero, atunci:

$$E = \varepsilon_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln P_{s, \text{AgCl}} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-} \quad (\text{III.127})$$

știind că:

$$\varepsilon_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln P_{s, \text{AgCl}} = E^0 \quad \text{și} \quad a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-} = a_{\text{HCl}}$$

care se poate exprima în funcție de activitatea medie a acidului în soluție:

$$a_{\text{HCl}} = a_{\pm}^2 (\text{HCl})$$

iar

$$a_{\pm(\text{HCl})} = \gamma_{\pm(\text{HCl})} m_{\pm(\text{HCl})}$$

unde

$$m_{\pm(\text{HCl})} = (m_{\text{Cl}^-} m_{\text{H}^+})^{1/2}$$

Dacă vom considera molalitatea soluției m , iar disocierea HCl ca fiind totală, atunci se obține că: $m_{\pm(\text{HCl})} = m$, încât expresia t. e. m. a elementului galvanic considerat va fi:

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln m^2 - \frac{RT}{F} \ln \gamma_{\pm(\text{HCl})}^2 \quad (\text{III.128})$$

relație din care se obține expresia de calcul al lui $\gamma_{\pm(\text{HCl})}$:

$$\ln \gamma_{\pm(\text{HCl})} = \frac{F}{2RT} \left[E^0 - E - \frac{2RT}{F} \ln m \right] \quad (\text{III.129})$$

S-a considerat presiunea H_2 ca fiind de 1 atm, în caz contrar trebuie să se țină cont de acest lucru, deoarece:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_{\text{H}^+/\text{H}} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{H}^+}^2 - \frac{RT}{2F} \ln p_{\text{H}_2} \quad (\text{III.130})$$

Pentru a obține E^0 , expresia (III.128) se scrie sub forma:

$$E + \frac{2RT}{F} \ln m = E^0 - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm} \quad (\text{III.131})$$

astfel încât partea stângă a relației (III.131) se poate calcula din măsurătorile experimentale, efectuând determinări ale t. e. m. la diferite concentrații ale HCl; în timp ce partea dreaptă a relației, când $m=0$, $\gamma_{\pm}=1$ și $\ln \gamma_{\pm}=0$, tinde la E^0 . De aceea se trasează graficul dependenței: $E + \frac{2RT}{F} \ln m = f(\sqrt{m})$ și prin extrapolare la

$\sqrt{m}=0$ se determină E^0 . Folosirea lui \sqrt{m} ca argument se bazează pe utilizarea legii limită Debye-Hückel, care este aplicabilă soluțiilor suficient de diluate, în care:

$$\lg \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| h \sqrt{I} \quad (\text{III.132})$$

iar $I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2$, astfel încât putem scrie:

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{1}{2,303} \ln \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| h \sqrt{am}$$

unde $am=I$; a fiind constant, $\ln \gamma_{\pm} = \text{const} \cdot \sqrt{m}$. Înlocuind în relația (III.131), se obține expresia care ne permite să determinăm valoarea lui E^0 .

$$E + \frac{2RT}{F} \ln m = E^0 - \frac{2RT}{F} \text{const} \cdot \sqrt{m} \quad (\text{III.133})$$

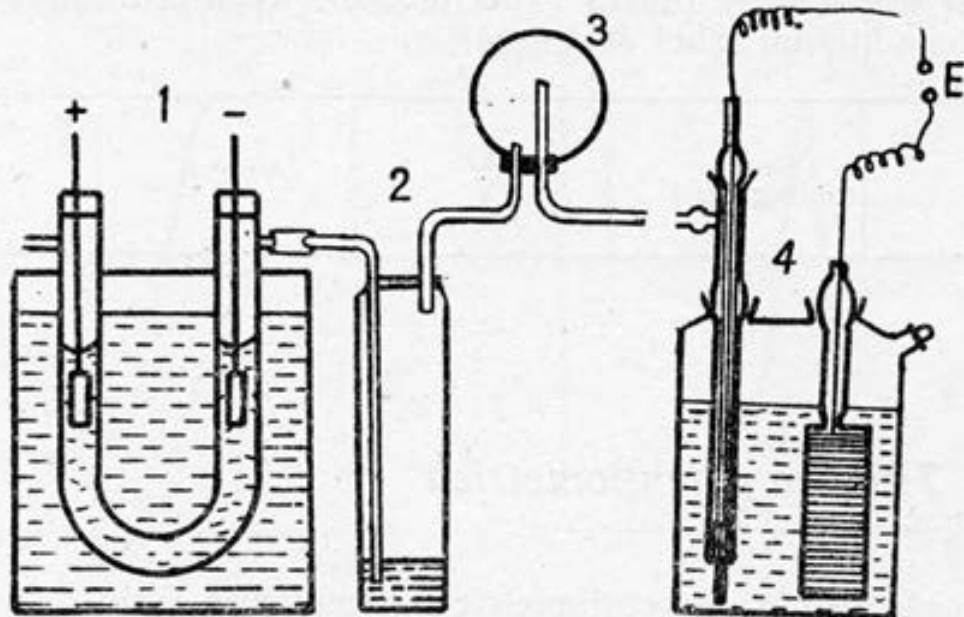


Fig. III.17. Instalație pentru determinarea factorului de activare: 1 — electroli-
zor pentru obținerea hidrogenului; 2 — vas cu apă; 3 — vas tampon; 4 — celulă
pentru măsurarea t. e. m.

prin extrapolarea liniară a dependenței de mai sus.

Măsurarea t. e. m. se efectuează așa cum este prezentat în lu-
crarea 1, cu precizia determinării nu mai mică de $\pm 0,05$ mV. Se
vor utiliza un termostaț ce permite menținerea temperaturii cu o
precizie de $\pm 0,1^\circ\text{C}$, electrolizor sau generator de hidrogen, elec-
trodul de hidrogen și electrodul de clorură de argint, soluție di-
luată de HCl. Electrocul de clorură de argint se pregătește așa
cum este descris în lucrarea 2.

Se va lucra cu soluție de HCl—0,1 m, care se diluează până la
 $5 \cdot 10^{-4}$ m. Concentrația soluției inițiale se va stabili prin titrare.
Schema instalației utilizate este prezentată în figura III.17.

Soluția de HCl, al cărei factor de activitate dorim să-l deter-
minăm, se introduce într-un vas de diametru egal cu 40 mm și
înălțimea de 60 mm, în care se plasează electrozii: cel de hidrogen
și, respectiv, cel de clorură de argint, prin intermediul a două
orificii șlifate. Soluția de cercetat trebuie să ocupe mai puțin de
jumătate din suprafața platinei electrodului de hidrogen. Hidroge-
nul se obține într-o instalație specială, prezentată, de asemenea, în
figura III.17. Înaintea determinărilor, se suflă, cel puțin 30 min,
hidrogen prin tot sistemul. Se fac determinări ale t. e. m. în solu-
ții de HCl de diferite concentrații, începând cu soluția cea mai
diluată. În cadrul fiecărei determinări, se admite timp de 10 min
hidrogen și se măsoară t. e. m. Dacă rezultatele măsurătorilor nu
concordă, se continuă măsurătorile până când două măsurători suc-
cesive nu se vor deosebi cu 0,02—0,03 mV. Apoi se scoate vasul
din instalație, se îndepărtează soluția analizată de acid clorhidric,
se clătește cu soluția ce urmează să se analizeze (mai concentra-
tă), după care se completează cu cantitatea necesară pentru deter-

minări și din nou se repetă experimentul. Rezultatul măsurărilor se vor trece într-un tabel de forma:

Nr. det.	m_{HCl} , mol/kg solv	E , V	$V_{\pm}(\text{HCl})$	E^0 , V
-------------	-----------------------------------	------------	-----------------------	--------------

III.3.5. Titrarea potențiometrică

Se poate urmări potențiometric concentrația unui anumit component al soluției (încărcat sau neîncărcat electric), dacă se alege un electrod, al cărui potențial se definește prin reacția care include acest component. Prin efectuarea titrării componentului analizat, se determină punctul final de titrare prin saltul brusc al potențialului de electrod în punctul de echivalență. Astfel, folosind un electrod al cărui potențial depinde de pH-ul soluției, se poate efectua titrarea potențiometrică a acidului sau bazei după metoda de neutralizare. Electrozii inerti se folosesc pentru titrarea sistemelor oxido-reducătoare reversibile (titrare potențiometrică oxido-reducătoare). Pe scară largă se utilizează de asemenea titrarea potențiometrică prin metoda precipitării sau formării de complecși. În acest caz electrodul de lucru (indicator) trebuie să fie reversibil față de componentul din soluție (cel mai frecvent față de ion), care în procesul de titrare formează precipitat sau complex.

Dependența potențialului electrodului indicator ϵ măsurat față de un electrod de referință, de volumul de titrant adăugat, reprezintă curba integrală de titrare. Curba diferențială de titrare, care permite să se determine mai exact punctul de echivalență, se obține construind dependența dintre $\Delta\epsilon/\Delta V$ (modificarea potențialului $\Delta\epsilon$, modificarea volumului de titrant adăugat ΔV) și cantitatea de titrant adăugată, care se micșorează în apropierea punctului de echivalență (p. e.) pentru creșterea exactității. Curbele tipice de titrare integrală (a) și diferențială (b), obținute ca neutralizarea unui acid tare cu o bază tare, sunt prezentate în figura III.18.

Deoarece titrarea potențiometrică în principiu nu necesită cunoașterea potențialului de electrod (sau a t. e. m. a elementului), sunt multe procedee de determinare a p. e. De exemplu se imersează în soluție doi electrozi din același metal, reversibili față de un anumit component, dar se folosește o astfel de construcție a celulei (sau electrodului) și procedeu de titrare, pentru ca la unul din electrozi stabilirea noii concentrații a substanței de titrare, după introducerea unei porții de titrant, să aibă loc cu o întârziere sensibilă. Prin aceasta, potențialul unuia din electrozi scade sau

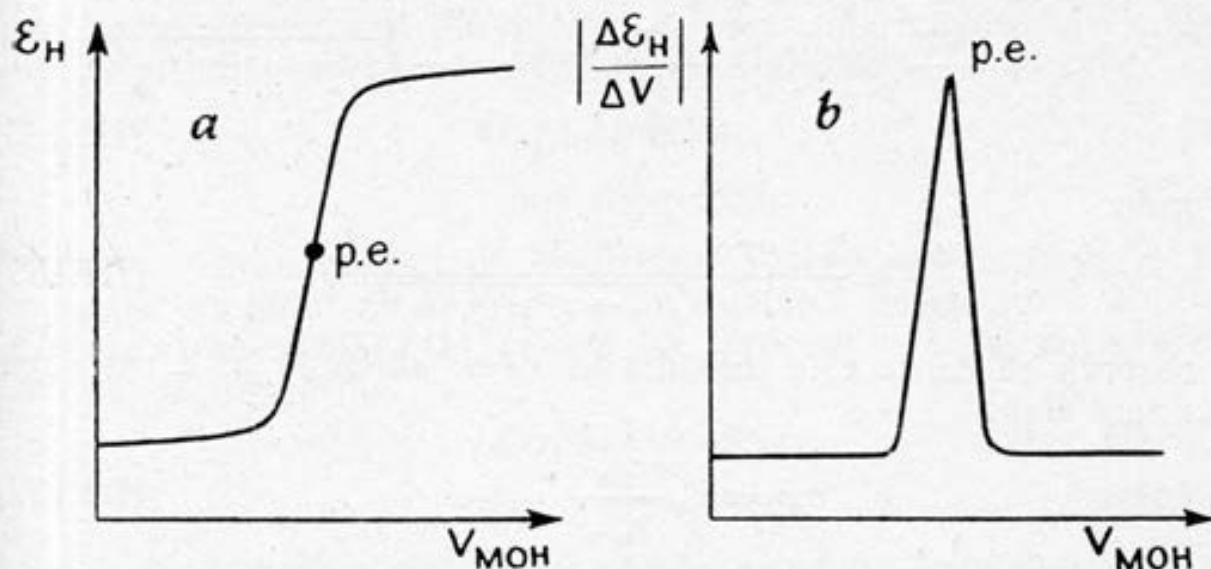


Fig. III.18. Curbele tipice de titrare potențimetrică a unui acid tare cu o bază tare: *a* — curba integrală; *b* — curba diferențială; ε_H — potențialul electrodului indicator; V_{MOH} — volumul de bază adăugată; *p. e.* — punct de echivalență

depășește potențialul electrodului indicator, iar diferența potențialelor celor doi electrozi atinge valoarea maximă în punctul de echivalență. În așa-numita titrare bimetalică se folosesc doi electrozi din materiale diferite, alese astfel ca potențialul unuia din electrozi să fie determinat de substanța de analizat, iar potențialul celuilalt să nu depindă sau să depindă foarte puțin de concentrația substanței de titrat, a titrantului și a produșilor interacțiunii lor. În caz ideal, ultimul electrod îndeplinește funcția de electrod de referință și se obține curba obișnuită de titrare. Dacă potențialul electrodului ajutător totuși se modifică puțin în timpul titrării, se obține curba diferențială de titrare, deși cu un maxim mai puțin pronunțat, dar care permite să se determine *p. e.* cu suficientă precizie.

Expresiile analitice pentru curbele de titrare le vom analiza pe exemplul titrării oxido-bazice și oxido-reducătoare. Să admitem că în soluția unui acid tare de volum V , ce conține a moli HA , s-au adăugat x moli de bază tare, MOH . Pentru simplitate să considerăm că modificarea volumului la adăugarea bazei este neglijabilă. Fie y cantitatea ionilor H^+ și HO^- care reacționează. Atunci:

$$c_{H^+} = (a-y)/V; c_{HO^-} = (x-y)/V \text{ și } K_w = c_{H^+} c_{HO^-} = [(a-y)(x-y)]/V^2$$

Rezolvând ecuația de gradul doi în raport cu y , se poate exprima c_{H^+} din soluție în funcție de x :

$$c_{H^+} = [a-x + \sqrt{(a-x)^2 + 4K_w V^2}]/2V \quad (III.134)$$

Introducând această expresie în relația potențialului electrodului

indicator a H^+ (înlocuind activitatea cu concentrația), obținem:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{RT}{F} \ln(2V) + \frac{RT}{F} \ln[a-x - \sqrt{(a-x)^2 + 4K_w V^2}] \quad (III.135)$$

de unde:

$$\frac{d\varepsilon}{dx} = - \frac{RT}{F} \frac{1}{\sqrt{(a-x)^2 + 4K_w V^2}} \quad (III.136)$$

Se observă că $d\varepsilon/dx$ este maximă la $x=a$, adică în p. e. În cazul unui acid slab:

$$c_{H^+} = K_a \frac{c_{HA}}{c_{A-}} \quad (III.137)$$

în care: K_a — constanta de disociere a acidului; c_{HA} — concentrația acidului nedisociat; c_{A-} — concentrația anionului. Dacă K_a este mică, atunci la titrarea acidului slab cu o bază tare, în primă aproximare se poate neglija concentrația anionilor proveniți de la disocierea proprie a acidului încât, păstrând notațiile de mai sus, se poate scrie:

$$c_{H^+} = K_a \frac{a-x}{x} \quad (III.138)$$

Ecuatia aproximativă a curbei de titrare va fi de forma:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{F} \ln K_a + \frac{RT}{F} \ln \frac{a-x}{x} \quad (III.139)$$

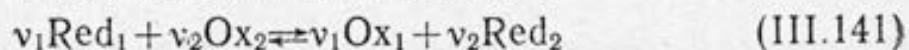
de unde:

$$\frac{d\varepsilon}{dx} \cong - \frac{RT}{F} \frac{a}{(a-x)x} \quad (III.140)$$

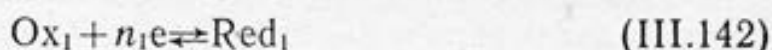
relație din care rezultă că și în acest caz în punctul de echivalență are loc o modificare pronunțată a potențialului ε . În condițiile reale, hidroliza sării MA, care se formează la neutralizarea acidului slab, conduce la o modificare mai lentă a potențialului de x în apropierea punctului de echivalență, în comparație cu dependența exprimată de relația (III.139), saltul de potențial în punctul de echivalență fiind cu atât mai mic cu cât este mai mare pK_a . La valoarea $pK_a > 8$, punctul de neutralizare devine practic de nedeterminat.

Exactitatea determinării punctului de echivalență depinde în mare măsură de concentrația soluțiilor titrate și a titrantului, de asemenea de modificarea concentrației datorată creșterii volumului amestecului în timpul titrării.

În cazul titrării redox, notând forma reducătoare cu Red_1 , iar cea oxidantă cu Ox_2 , îi corespunde reacția redox:



însoțită de transferul de electroni prin intermediul electrodului inert, conform celor două reacții reversibile de la electrozi:



Evident, trebuie respectată egalitatea: $v_1 n_1 = v_2 n_2 = n$, unde n (sau de multe ori notat cu z), reprezintă numărul de electroni implicați în reacția redox (III.141) ce are loc, procesele la cei doi electrozi scriindu-se sub forma:



Atunci când într-un sistem se găsesc cantități echivalente de Ox_1 și Red_2 , potențialele ce corespund reacțiilor (III.144) și (III.145) vor fi egale. Astfel, folosind concentrațiile în locul activităților, putem scrie:

$$\varepsilon = \varepsilon_{01} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{Ox}_1}^{v_1}}{c_{\text{Red}_1}^{v_1}} = \varepsilon_{02} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{Ox}_2}^{v_2}}{c_{\text{Red}_2}^{v_2}} \quad (\text{III.146})$$

Indicele 0 subscris arată că în ecuație în general se folosește potențialul standard al reacției de electrod oxido-reducătoare date, față de un electrod de referință ales (numai în scala ESH, $\varepsilon_0 = \varepsilon^0$).

Dacă considerăm că inițial avem:

$$[\text{Ox}_1] + [\text{Red}_1] = v_1 c$$

și

$$[\text{Ox}_2] + [\text{Red}_2] = v_2 c$$

iar

$$[\text{Ox}_1]_f = v_1 x \quad \text{și} \quad [\text{Red}_2]_f = v_2 x$$

va rezulta:

$$[\text{Red}_1] = v_1 c - v_1 x \quad \text{și} \quad [\text{Ox}_2] = v_2 c - v_2 x$$

Conform reacției (II.141), la punctul de echivalență:

$$v_2 [\text{Ox}_1] = v_1 [\text{Red}_2]$$

și

$$v_1 [\text{Ox}_2]_f = v_2 [\text{Red}_1]$$

Prin urmare, rezultă că:

$$\frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]} = \frac{[\text{Red}_2]}{[\text{Ox}_2]} = \frac{x}{c-x} \quad (\text{III.147})$$

Pe baza expresiei (III.146), pentru p. e., folosind relația (III.147), se obține:

$$\varepsilon_{02} - \varepsilon_{01} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{Ox}_1}^{v_1} c_{\text{Red}_2}^{v_2}}{c_{\text{Red}_1}^{v_1} c_{\text{Ox}_2}^{v_2}}$$

sau

$$\varepsilon_{02} - \varepsilon_{01} = (v_1 + v_2) \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{Ox}_1}}{c_{\text{Red}_1}} \quad (\text{III.148})$$

astfel încât relația (III.146) devine:

$$\varepsilon_e = \varepsilon_{01} + v_1 \frac{(\varepsilon_{02} - \varepsilon_{01})}{v_1 + v_2} = \frac{v_2 \varepsilon_{01} + v_1 \varepsilon_{02}}{v_1 + v_2} \quad (\text{III.149})$$

Această ultimă relație ne permite să calculăm potențialul standard în punctul de echivalență.

Dacă într-un volum V de soluție ce conține a moli Red_1 se adaugă x moli de oxidant tare ($\varepsilon_{02} \gg \varepsilon_{01}$), atunci, practic, tot Ox_2 trece în Red_2 , iar concentrația Red_1 scade cu $\frac{v_1 x}{v_2 V}$ și va deveni:

$\frac{a}{V} - \left[\frac{v_1 x}{v_2 V} \right]$, Ox_1 fiind $\frac{v_1 x}{v_2 V}$, încât expresia potențialului de echivalență devine:

$$\begin{aligned} \varepsilon_e &= \varepsilon_{01} + \frac{v_1 RT}{nF} \ln \frac{\text{Ox}_1}{\text{Red}_1} = \varepsilon_{01} + \frac{v_1 RT}{nF} \ln \frac{\frac{v_1 x}{v_2 V}}{\frac{a}{V} - \frac{v_1 x}{v_2 V}} = \\ &= \varepsilon_{01} + \frac{v_1 RT}{nF} \ln \frac{v_1 x}{a v_2 - v_1 x} \end{aligned} \quad (\text{III.150})$$

ceea ce arată că în punctul de echivalență la $v_1 x \rightarrow a v_2$ se modifică brusc ε , ceea ce este redat în figura III.19.

Se constată o creștere bruscă a lui ε în funcție de x (evident că $V = \text{const} \cdot x$), care urmează unui domeniu în care ε se modifică lent; celei mai mici valori ale lui $d\varepsilon/dx$, cum rezultă din valoarea celei de-a doua derivate $d^2\varepsilon/dx^2$, îi corespunde valoarea $x = \frac{v_2 a}{2v_1}$; ceea ce înseamnă că s-a titrat jumătate din cantitatea lui Red_1 .

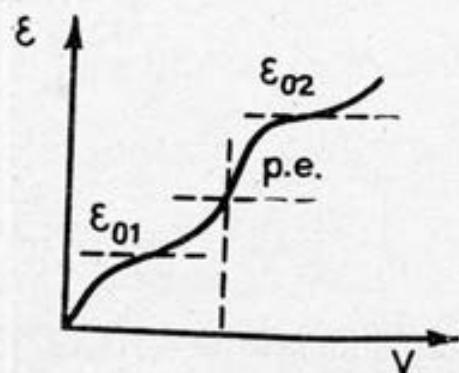


Fig. III.19. Curba tipică de titrare redox a unui reducător tare cu un oxidant tare: V — volumul de titrant adăugat; ε_{01} și ε_{02} — potențialele standard ale titratului și, respectiv, titrantului

Acestei valori, cum rezultă din ecuația (III.150), îi corespunde $\varepsilon = \varepsilon_{01}$. Prin urmare, în punctul de inflexiune al curbei de titrare se poate estima aproximativ valoarea potențialului standard al sistemului redox. O estimare exactă necesită cunoașterea factorilor de activitate. Porțiunea curbei de titrare $\varepsilon = f(x)$, după punctul de echivalență, corespunde excesului de oxidant Ox_2 și poate fi considerată ca fiind curba titrării inverse, adică a Ox_2 cu reducătorul tare Red_1 .

Din figura III.19 rezultă clar că saltul de potențial în punctul de echivalență este cu atât mai pronunțat, cu cât este mai mare diferența potențialelor standard ale sistemelor de titrat și ale titrantului, $\varepsilon_{02} - \varepsilon_{01}$, și cum a dovedit și practica, această diferență trebuie să fie de minim 0,20—0,35 V.

În titrarea redox deseori este necesar să se ia măsuri care să împiedice oxidarea reducătorului cu oxigenul din aer. În astfel de condiții, titrarea se conduce în atmosferă de gaz inert, îndepărtând oxigenul. În afară de aceasta trebuie luat în considerare că procesele de oxidare și reducere deseori au loc cu participarea ionilor H^+ și HO^- . Dacă aceasta are loc în sistemul analizat, atunci este necesară menținerea pH-ului constant în timpul titrării, ceea ce se realizează prin conducerea titrării utilizând un fond electrolitic puternic acid sau puternic bazic sau în amestecuri tampon.

Curbele titrării potențiometrice pot fi utilizate pentru estimarea cantitativă a rezultatelor titrării și pentru determinarea unor mărimi fizico-chimice cum ar fi: constanta de disociere a acizilor slabi; pH-ul la titrarea acizilor polibazici considerând procesul de hidroliză; solubilitatea sărurilor greu solubile; constantele de instabilitate ale complexilor. Folosind curbele titrării potențiometrice a reacțiilor redox, se pot calcula potențialele redox standard, constantele de echilibru ale reacțiilor de la electrozi, energia liberă Gibbs etc. Dacă titrarea potențiometrică este condusă într-un interval restrâns de temperatură, din curbele de titrare se pot determina coeficientul de temperatură al celulei, energia liberă Gibbs, efectul termic și entropia reacției care are loc în celula galvanică.

Lucrarea 4

Determinarea potențiometrică a constantei de aciditate a unui acid slab

Pentru reacția de neutralizare a unui acid slab HA cu o bază tare MOH se va utiliza un electrod indicator pentru ionii H^+ , al cărui potențial se măsoară față de un electrod de referință, cu ajutorul unui voltmetru electronic, care poate fi etalonat direct în unități pH (cunoscut sub denumirea de pH-metru), caz în care curba de titrare se trasează în coordonate $pH \div V$ (V — volumul de titrant adăugat) și a cărei formă este redată în figura III.20.

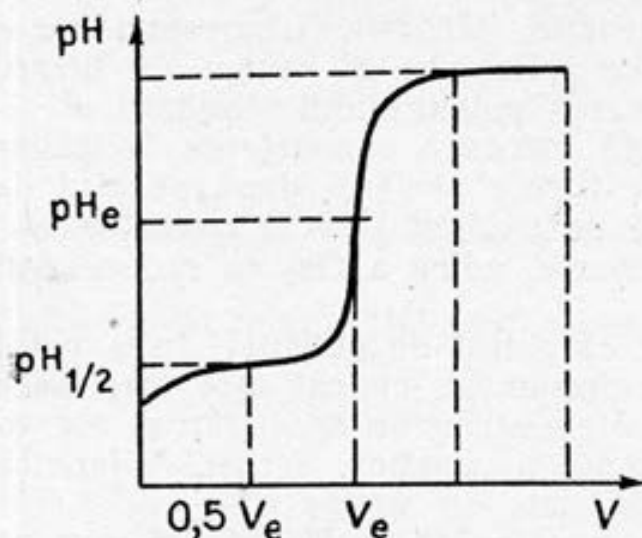


Fig. III.20. Curba titrării potențio-metrice a unui acid slab cu o bază tare

Acidul slab HA va disocia conform reacției: $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$, iar constanta de aciditate este dată de expresia:

$$K_a = \frac{a_{H^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}} = \frac{c_{A^-} \cdot \gamma_{A^-}}{c_{HA} \cdot \gamma_{HA}} \cdot a_{H^+} \quad (III.151)$$

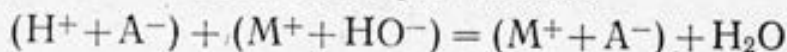
Având în vedere că acidul este slab, iar soluția este diluată, se poate admite că $\gamma_{A^-} = \gamma_{HA} \cong 1$, încât prin logaritmare expresiei (III.151) se obține:

$$\lg K_a = \lg a_{H^+} + \lg \frac{c_{A^-}}{c_{HA}}$$

sau

$$pK_a = pH_a - \lg \frac{c_{A^-}}{c_{HA}} \quad (III.152)$$

Din relația (III.152) se observă că dacă $\frac{c_{A^-}}{c_{HA}} = 1$, atunci $pK_a = pH_a$. Reacția care are loc în timpul titrării:



Dacă la titrarea unui număr de a moli acid se formează b moli de sare, la un anumit moment al titrării, înainte de punctul de echivalență, anionul A^- va proveni în principal din sarea MA (puternic disociată) și foarte puțin din acidul HA (slab disociat), încât dacă vom considera V , volumul soluției de titrare, se poate scrie:

$c_{A^-} = b/V$, iar concentrația acidului nedisociat va fi: $c_{HA} = \frac{a-b}{V}$.

Punând condiția ca raportul $c_{A^-}/c_{HA} = 1$, se obține:

$$\frac{c_{A^-}}{c_{HA}} = \frac{b}{a-b} = 1 \Rightarrow b = \frac{a}{2} \quad (III.153)$$

Pe baza relației (III.153), se poate spune că $pK_a = pH_{a, 1/2}$, adică

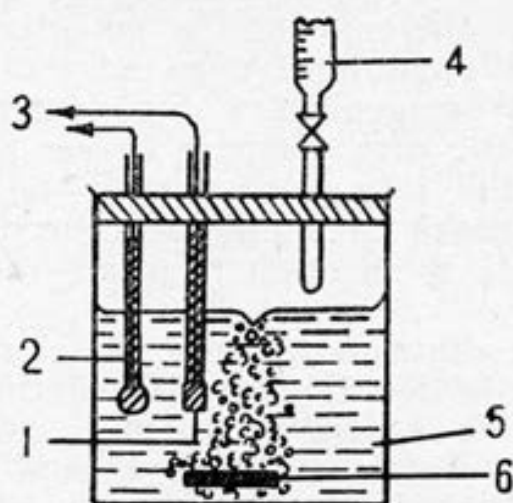


Fig. III.21. Instalație pentru titrarea potențiometrică; 1 — electrodul de calomel; 2 — electrodul de sticlă; 3 — spre pH-metru; 4 — biuretă; 5 — soluția acidă; 6 — agitatorul magnetic

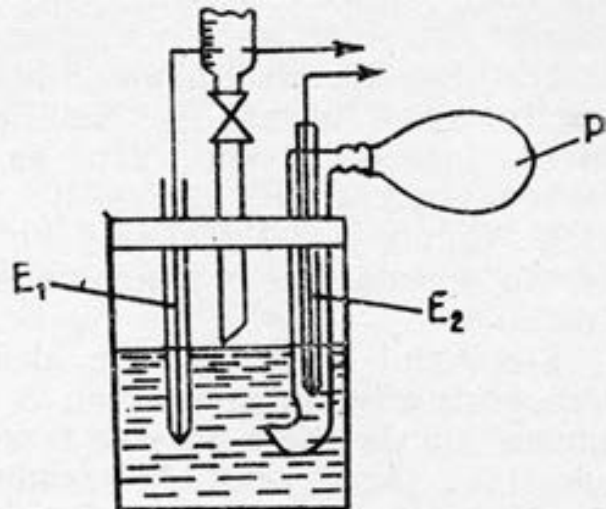


Fig. III.22. Instalație pentru titrarea potențiometrică diferențială

se poate determina constanta de aciditate din valoarea pH-ului corespunzător la jumătatea titrării, acesta fiind punctul de semi-echivalență $pH_{1/2}$:

$$K_a = 10^{-pH_{1/2}} \quad (III.154)$$

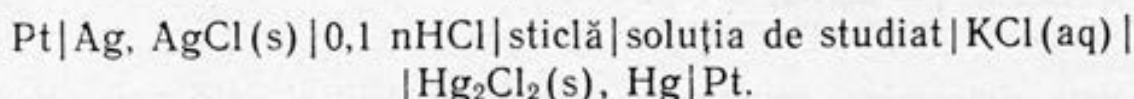
Titrarea potențiometrică se poate realiza cu montajul schițat în figura III.21. Ca electrod indicator al ionilor H^+ se utilizează electrodul de sticlă 2, iar ca electrod de referință, electrodul de calomel 1, care se imersează în soluția acidă 5 în care se găsește agitatorul magnetic 6 pentru uniformizarea soluției, iar titrantul se adaugă din biureta 4.

Pe baza datelor obținute se va construi graficul care conține în ordonată pH-ul, t. e. m. sau potențialul electrodului indicator, iar în abscisă, volumul de reactiv titrant, din care se determină punctul de echivalență cu valoarea corespunzătoare a volumului, iar apoi din grafic, pH-ul corespunzător volumului de semiechivalență (figura III.20). Punctul de echivalență se va obține mai exact prin reprezentarea $\Delta\epsilon/\Delta V$ (figura III.6, b) în funcție de volumul adăugat la titrare. În cazul titrării acizilor slabi ($pK_a \geq 5$), această metodă este deosebit de utilă, deoarece pe măsură ce pK_a se mărește, saltul de pH sau de potențial la echivalență devine din ce în ce mai puțin abrupt și, în consecință, determinarea punctului de echivalență cu ajutorul curbelor $pH(\epsilon) \div V$ este din ce în ce mai puțin precisă.

Se poate recurge la determinarea experimentală a valorilor $\Delta\epsilon$ asociate creșterilor ΔV ale volumului de titrant. Pentru aceasta se utilizează doi electrozi identici, dintre care unul, numit electrod indicator cu întârziere E_1 , este înconjurat de un manșon tubular concentric de sticlă, care evită contactul cu soluția în momentul adăosului de titrant, așa cum este prezentat în figura III.22.

Din acest motiv t. e. m. (potențialul sau pH-ul), măsurată după fiecare adaos de reactiv, reprezintă diferența dintre potențialele de echilibru ale electrodului liber E_2 , dinainte și după adaosul de reactiv, adică tocmai Δe . Soluția se omogenizează după determinare și înainte de noul adaos de titrant, prin pompare de aer cu o pară de cauciuc P , atașată la un tub lateral al manșonului de sticlă. Celula astfel realizată funcționează ca o pilă de concentrație, nu posedă nici o joncțiune lichidă și se obțin rezultate foarte exacte.

Electrodul de sticlă este alcătuit dintr-un electrod de clorură de argint, aflat în contact cu o soluție de pH cunoscut, conținută într-un tub de sticlă care se termină cu o sferă de sticlă cu pereți subțiri ce joacă rolul de membrană. Aceasta conține cationi ca: H^+ , Na^+ , K^+ , Li^+ , care pot fi schimbați relativ ușor cu alți cationi din soluție, membrana de sticlă jucând rolul unei membrane schimbătoare de ioni. La imersarea sa în soluția de studiat, în care se introduce și electrodul de calomel ca electrod de referință, se obține o celulă galvanică care poate fi reprezentată astfel:



Electrodul de sticlă este izolat de atmosferă și constanța sa este asigurată timp îndelungat. T. e. m. a celulei reprezentate mai sus se compune din o serie de potențiale constante cum sunt cele ale electrozilor de clorură de argint, de calomel, potențialul de pe suprafața interioară a electrodului de sticlă și potențialul de difuzie dintre electrodul de calomel și soluția de studiat; alături de acestea mai trebuie considerat și potențialul de joncțiune variabil, dintre fața exterioară a membranei de sticlă și soluția de studiat, dependent de natura acesteia din urmă. Pentru membrana de sticlă, ce are o compoziție determinată și o grosime adecvată, potențialul de joncțiune de la suprafața exterioară a electrodului de sticlă, este dependent numai de pH-ul soluției, astfel electrodul devenind indicator selectiv al ionilor de hidrogen. Tensiunea electromotoare a celulei de mai sus va putea fi exprimată prin relația:

$$E = E^0 - 0,059 \lg a_{H^+} = E^0 + 0,059 \text{ pH} \quad (\text{III.155})$$

unde în E^0 sunt incluse toate potențialele constante.

Electrodul obișnuit de sticlă este perturbat în soluții cu alcalinitate înaltă și devine sensibil la ionii metalelor alcaline la un pH mai mare ca 9. Funcționarea membranei electrodului de sticlă se poate explica în felul următor: prin introducerea unei suprafețe de sticlă într-o soluție apoasă are loc reținerea apei de către stratul superficial al sticlei, urmată de un schimb de cationi între acest strat superficial și soluție. Intrucât acidul salicilic care s-a format la suprafața sticlei este un acid slab, schimbul ionic va duce (în soluții cu pH nu prea ridicat) printr-o hidroliză a membranei, la un strat superficial constând aproape în întregime din molecule de

acid salicilic hidratate. Acest strat poate dona ioni H^+ soluției, el însuși încărcându-se negativ și întocmai ca în cazul electrozilor, după un anumit timp, se atinge echilibrul vitezelor de transfer al protonilor din membrană în cele două direcții, ceea ce corespunde unui potențial de echilibru, dependent, la temperatură constantă, numai de activitatea ionilor H^+ din soluție. La valori mari ale pH-ului stratul superficial devine intens ionizat, iar proprietatea de rezervor constant de ioni H^+ a membranei de sticlă este suprimată.

O mărime de care trebuie să se țină seama în cazul electrozilor de sticlă este așa-numitul potențial de asimetrie, care se poate pune în evidență prin înlocuirea soluției de studiat, cu o soluție identică cu cea existentă în interiorul său (de exemplu 0,1 n HCl); cu toate că ambele fețe ale sticlei sunt udate de soluții identice, măsurătorile arată existența unei diferențe mici de potențial, variabile în timp. Acesta este potențialul de asimetrie și se poate atribui adsorbției sau desorbției unor ioni superficial activi sau altor modificări de moment survenite în stratul superficial al membranei de sticlă. Influența potențialului de asimetrie nu intervine în general în timpul măsurătorilor, dar pentru evitarea oricăror surprize, se recomandă verificarea electrozilor înainte și după măsurătoare, cu ajutorul unei soluții tampon standard.

Rezistența electrozilor de sticlă obișnuiți este considerabilă ($10^6 \Omega$ și mai mult), încât determinarea t. e. m. nu se poate efectua cu potențiometre obișnuite, ci numai cu potențiometre care au amplificare electronică (electrometre sau voltmetre catodice).

În prezenta lucrare se va determina constanta de aciditate a acidului acetic, plecând de la o soluție de concentrație 0,1 n, care se va titra cu o soluție de NaOH. La început soluția de bază se adaugă în cantități mai mari (0,5—1,0 ml), după fiecare adăugare așteptând 2—4 min pentru uniformizarea soluției prin agitare, prin aceasta eliminându-se oxigenul introdus cu titrantul. Când modificările ΔE devin pronunțate, volumul adăugat de titrant se micșorează, iar în apropierea punctului de echivalență, titrarea se conduce prin picături. După trecerea de porțiunea corespunzătoare valorii maxime a lui $\Delta E/\Delta V$, volumul de titrant adăugat se mărește din nou (până la $\approx 0,5$ ml). Poziția punctului de echivalență se stabilește printr-o titrare prealabilă. Rezultatele titrării potențiometrice se vor trece într-un tabel de forma:

V_{titrant}	E (e sau pH-ul)	ΔV	ΔE
----------------------	-------------------	------------	------------

În cazul când se utilizează un pH-metru electronic, determinându-se valorile de pH corespunzătoare, inițial se va efectua etalonarea aparatului, conform prospectului său.

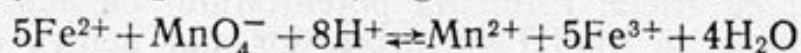
Pe baza datelor din tabel se vor construi graficele corespunzătoare, determinându-se punctul de echivalență, apoi valoarea pH-ului de semiechivalență, cu care se va calcula constanta de acidi-

tate pe baza relației (III.154). Valoarea obținută a lui K_a se va compara cu cea tabelată, la temperatura la care s-a efectuat titrarea.

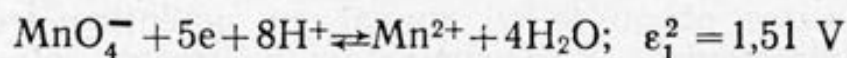
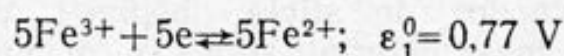
Lucrarea 5

Determinarea funcțiilor termodinamice ale reacției redox prin titrarea potențimetrică

În reacțiile de oxido-reducere, în calitate de electrod indicator se utilizează electrozii din metale inerte (platină, aur). Titrarea potențimetrică redox poate fi efectuată prin imersarea electrodului inert în soluția de titrat, care se asociază cu un electrod de referință. Instalația utilizată este prezentată în figura III.23. Atât celula, cât și soluția din biuretă se termostatează la temperatura de lucru. Se va titra potențimetric soluția de sulfat feros cu soluție de permanganat, reacția globală redox fiind:



Procese reversibile de la electrozi, care corespund reacției de mai sus, sunt:



În timpul titrării este necesar să se verifice concentrația ionilor H^+ . Cum rezultă din ecuația (III.149), potențialul electrodului indicator în punctul de echivalență, la $\text{pH}=0$, va fi:

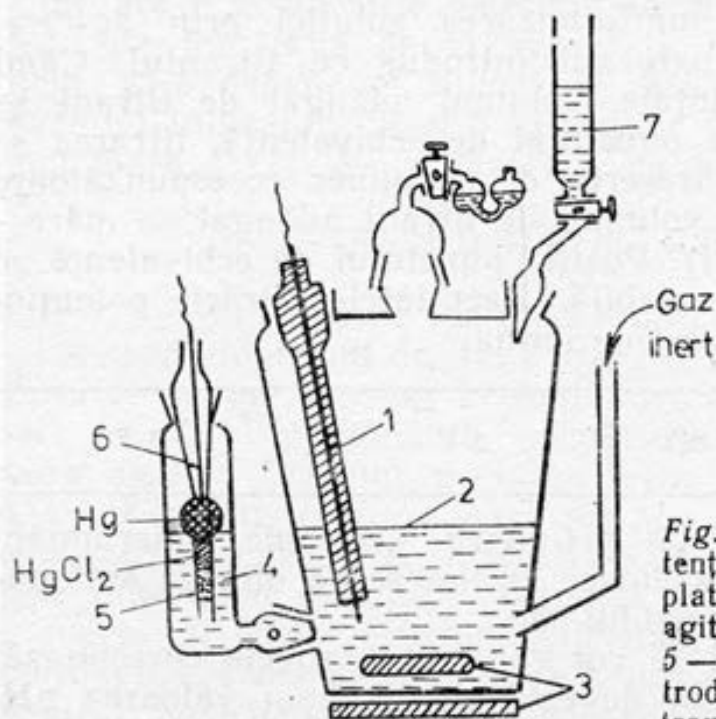


Fig. III. 23. Celă pentru titrare potențimetrică redox: 1 — electrodul de platină; 2 — soluție de cercetat; 3 — agitator; 4 — soluție de KCl (sat.); 5 — dop din vată de sticlă; 6 — electrodul de calomel; 7 — biureta cu titrantul

$$\frac{0,77 + 5 \cdot 1,51}{6} = 1,39 \text{ V (ESH)}$$

În celula prezentată în figura III.23, se introduce soluție de 0,01—0,1 m sulfat feros, se adaugă acid sulfuric, astfel încât concentrația sa să fie de ≈ 1 m și se titrează cu soluție de permanganat de aceeași concentrație cu a FeSO_4 sau de două ori mai mare. Celula galvanică este conectată la un potențiometrul sau la un voltmetru catodic (pH-metru). Titrarea se conduce prin agitare continuă. După 5—10 min, când soluția de studiat a atins temperatura termostatului, se adaugă din biuretă (termostată de asemenea) câte 0,5 ml de permanganat, notându-se t. e. m. sau pH-ul celulei. În apropierea punctului de echivalență, unde potențialul sistemului se modifică brusc, se vor adăuga câte 0,2 ml de titrant. După punctul de echivalență, titrantul se adaugă în continuare câte 0,5—1 ml. Titrarea se repetă, dar la altă temperatură (diferența să fie de, cel puțin, 5°C). Datele obținute se reprezintă grafic în coordonatele t. e. m. (potențial de electrod) în funcție de volumul de titrant adăugat V . Punctul de echivalență corespunde punctului x , în punctul $0,5 x$ este titrată jumătate din cantitatea de oxidant sau reducător, ceea ce corespunde potențialului redox standard ε_1^0 al sistemului dat. După punctul de echivalență, se adaugă un exces de oxidant, ajungându-se la $2x$, când potențialul redox standard este egal cu ε_2^0 . Din curba titrării potențimetrice se vor calcula potențialele redox standard, constantele de echilibru ale reacțiilor de la electrozi, funcțiile termodinamice ale reacției ce are loc în celula ΔG^0 , ΔH^0 , ΔS^0 , coeficientul de temperatură al celulei și numărul echivalențelor oxido-reducători, conform figurii III.24. Datele experimentale și calculate se vor trece într-un tabel de forma:

Nr. def.	T	E	dE/dT	ΔG^0	ΔH^0	ΔS^0	K_e	Nr. de moli de echivalenți redox
----------	-----	-----	---------	--------------	--------------	--------------	-------	----------------------------------

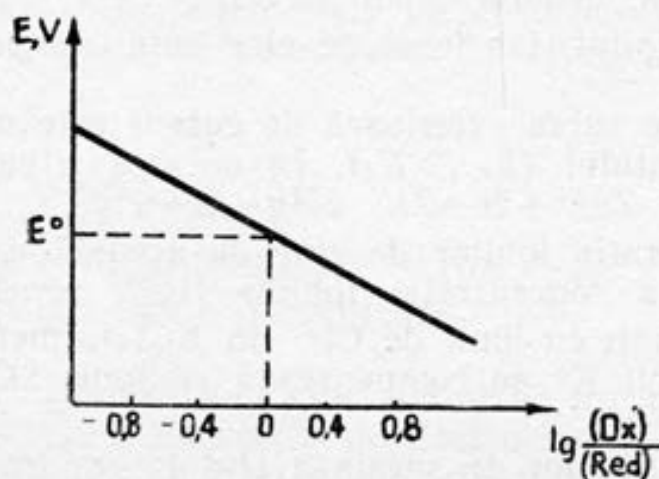


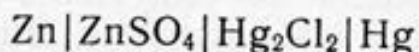
Fig. III.24. Determinarea potențialului redox standard și numărului de moli de echivalenți oxido-reducători

Rezultatele obținute se compară cu cele calculate din datele tabelate și se interpretează.

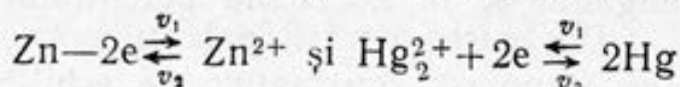
Lucrarea 6

Potențialul de difuzie în celulele galvanice de concentrație constituite din electrozi de specia a II-a

Potențialele electrozilor de specia a II-a în raport cu electrodul standard de hidrogen în majoritatea cazurilor sunt cunoscute și din acest motiv acești electrozi se utilizează ca electrozi de referință pentru măsurarea potențialelor altor electrozi, avându-se în vedere că potențialele electrozilor de specia a II-a sunt reproductibile și stabile. Aceasta se poate arăta comparând comportarea următorului element galvanic:



La momentul compensării se realizează starea de echilibru, când viteza proceselor directe este egală cu viteza proceselor inverse:



În cazul când prin sistem trece curent, deci nu este starea de echilibru, pot fi două situații:

1. Elementul este conectat la o sursă de curent caracterizată de o diferență de potențial mai mică decât t. e. m. a sa, adică $E_{s,e} < E_x$. În această situație predomină procesele directe și la electrozi au loc reacțiile:



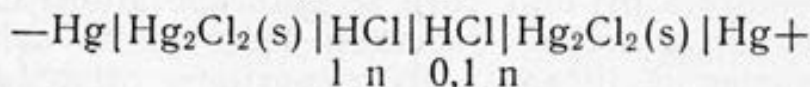
Prin aceasta, concentrația ionilor de zinc în semicelula din stânga se modifică (crește), iar în semicelula din dreapta concentrația ionilor Hg_2^{2+} rămâne constantă, deoarece ionii de Hg_2^{2+} care se reduc sunt recuperați din precipitat, iar ionii de clor sunt compensați de ionii de zinc;

2. Tensiunea aplicată de la sursa exterioară de curent este mai mare decât t. e. m. a elementului ($E_{s,e} > E_x$). În această situație predomină procesele inverse: $\text{Zn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Zn}$; $2\text{Hg} - 2e \rightarrow \text{Hg}_2^{2+}$. La electrodul din stânga concentrația ionilor de zinc de această dată scade, iar la cel din dreapta concentrația ionilor Hg_2^{2+} rămâne constantă, deoarece ionii formați cu ionii de Cl^- din KCl formează Hg_2Cl_2 , care precipită, iar ionii K^+ se compensează cu ionii SO_4^{2-} din semicelula din stânga.

Astfel, reversibilitatea electrozilor de specia a II-a în raport cu anionii există nu în virtutea particularităților chimice ale procese-

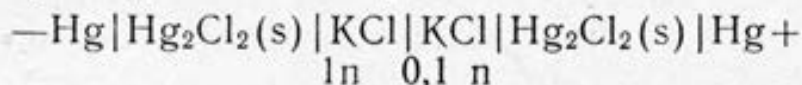
lor de la electrozi, ci ca urmare a faptului că soluțiile sărurilor sunt saturate, iar sarea solidă este în exces. Prin urmare sarea ușor solubilă (KCl) este adăugată în soluție din două motive: în primul rând pentru menținerea constantă a cationilor metalului (de exemplu Ag^+ sau Hg_2^{2+}), în al doilea rând pentru mărirea conductivității electrice a soluției, ceea ce este foarte important pentru măsurarea t. e. m.

Electrozii de calomel, conform convenției internaționale, se pregătesc sub trei forme, care diferă prin concentrația KCl și, prin urmare, și prin concentrația ionilor Hg_2^{2+} . Astfel pot exista electrozi de calomel saturați, unde soluția de KCl este saturată, electrozi de calomel în care concentrația KCl este de 1,0 n și electrozi de calomel unde concentrația KCl este de 0,1 n. Evident că potențialele acestor electrozi vor fi diferite. Uneori în locul soluției de KCl se utilizează soluție de HCl, când valoarea potențialului de electrod nu se modifică. Însă în elementul constituit din electrozi imersați în soluție de HCl apare potențialul de difuzie, care desigur va influența t. e. m. a elementului. Dacă limita de separare a soluției în care se află electrodul pozitiv este încărcată pozitiv (armătura pozitivă a stratului dublu), atunci t. e. m. a elementului crește. Ca exemplu dăm elementul galvanic:



a cărui t. e. m. va fi: $E = E_{\text{el}} + \Phi_{\text{dif}}$.

Experimental se va determina t. e. m. a șase elemente galvanice din care trei conțin soluții de KCl de concentrațiile: 1,0 n; 0,1 n și 0,01 n, iar celelalte trei conțin soluții de HCl de aceleași concentrații, în vasul de legătură introducându-se o soluție mai concentrată de KCl (HCl), forma de reprezentare fiind:



Pe baza datelor experimentale pentru electrozii din cea de-a doua grupă se vor calcula potențialele de difuzie utilizând relația de mai sus, potențialele de electrod fiind luate din tabele. Încercați să calculați potențialul de difuzie al elementului Daniell-Iacobi.

Lucrarea 7

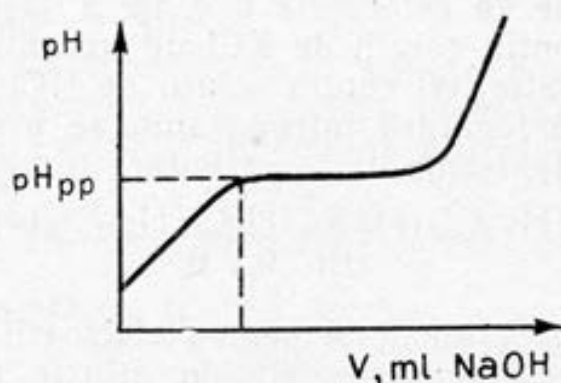
Solubilitatea hidroxizilor și pH-ul de precipitare

Problema privind pH-ul de precipitare al hidroxizilor are o importanță deosebită în electrochimia aplicată. La efectuarea electrolizei, ca rezultat al polarizării de concentrație, pH-ul stratului catodic se deplasează apreciabil în domeniul alcalin. Atunci când

densitățile de curent sunt semnificative, acest salt poate fi atât de mare încât se atinge valoarea de pH când hidroxidul precipită. Prezența hidroxidului în stratul de la catod al electrolitului poate conduce la includerea lui în precipitatul catodic și distrugerea electrodului. De aici rezultă că la electroliză este necesar să se coreleze densitatea de curent catodic cu pH-ul electrolitului.

Să analizăm mai detaliat problema privind pH-ul de precipitare, considerând cazul elementar de formare a unui hidrat simplu, în cazul soluțiilor concentrate de săruri ale metalelor fiind posibilă formarea diverselor săruri cu hidroxidul, când legitățile ce stau la baza fenomenelor ce au loc sunt mult mai complicate.

Formarea hidroxidului metalului, care se depune sub formă de fază solidă din soluția sării neutre a acestui metal, are loc în funcție de pH-ul soluției, care trebuie să atingă o valoare determinată, pe care o vom denumi pH de precipitare. Pentru determinarea experimentală a pH-ului de precipitare, se aplică metoda curbelor titrării potențimetrice a soluției neutre cu o bază. În timpul acestei titrări, după fiecare adăugare de soluție de hidroxid din biuretă, se măsoară pH-ul soluției, care se agită cu ajutorul unui agitator magnetic, instalația de lucru fiind identică cu cea folosită în lucrarea 4, prezentată în figura III.21. De regulă, inițial se observă o creștere treptată a pH-ului, care se întrerupe atunci când se atinge momentul corespunzător depunerii hidroxidului solid al metalului și pe curba de titrare apare o porțiune orizontală, conform figurii:



Pe tot domeniul acestei porțiuni, soluția de hidroxid adăugată se consumă pentru precipitarea de noi porții de hidroxid al metalului, de aceea ea poate fi trasată numai după ce toți ionii metalului prezenți în soluție se vor compensa cu ioni hidroxil.

Fie produsul de solubilitate al hidroxidului metalului $M(OH)_2$:

$$P_{s, M(OH)_2} = [M^{2+}] [HO^-]^2 = [M^{2+}] \frac{P_w^2}{[H^+]^2}$$

în care P_w este produsul ionic al apei. Deoarece concentrația inițială a soluției sării metalului este cunoscută, cunoscând pH-ul de precipitare și considerând volumul soluției adăugate de hidroxid (pentru a determina concentrația ionilor metalului în punctul de titrare ce corespunde începutului depunerii hidroxidului sub formă

de precipitat), cu o oarecare aproximație se poate calcula valoarea P_s a hidroxidului. Prin aceasta, urmează să avem în vedere că concentrația ionilor hidroxil la pH-ul de precipitare se determină cu relația:

$$\lg H_w + \text{pH} = \lg [\text{OH}^-] = 1/2 \lg P_{s, M(\text{OH})_2} - 1/2 \lg [M^{2+}]$$

Din această relație rezultă că pH-ul de precipitare este corelat cu concentrația inițială a sării; cu cât această concentrație este mai mare, cu atât la valori mai coborâte ale pH-ului trebuie să înceapă depunerea sub formă de precipitat a hidroxidului metalului. Cantitativ această dependență rezultă din relația de mai sus, pH-ul exprimându-se prin relația:

$$\text{pH} = 1/2 \lg P_{s, M(\text{OH})_2} - \lg P_w - 1/2 \lg [M^{2+}]$$

Calculul mai exact al P_s se obține dacă se are în vedere factorul de activitate al ionului metalic din soluție. O valoare aproximativă a factorului de activitate la o tărie ionică dată se obține din tabelul de mai jos:

Tipul de ion	Tăria ionică I			
	1	2	3	4
	0,005	0,01	0,05	0,1
Ion mono-monovalent	0,95	0,93	0,85	0,80
Ion di-divalent	0,80	0,74	0,56	0,46

Utilizând instalația prezentată în figura III.21, inițial se calibrează electrodul de sticlă, după care se titrează soluții de diferite concentrații ale unei sări a metalului studiat. În pahare de 200 ml se introduc câte 100 ml soluție de concentrațiile: 0,001; 0,005; 0,01; 0,02 n și se titrează cu soluție alcalină 0,1 n din biuretă, prin agitare, notând pH-ul după fiecare adăugare de titrant. Ca săruri se pot utiliza: FeSO_4 , FeCl_2 , CuSO_4 , CdSO_4 sau ZnSO_4 . Pentru fiecare concentrație a sării, datele experimentale se vor trece într-un tabel de forma:

Soluția de sare supusă titrării	Volumul de soluție alcalină adăugată, ml	Valoarea măsurată de pH
---------------------------------	--	-------------------------

Din datele obținute se trasează graficul dependenței pH-ului de volumul de soluție de hidroxid adăugat și se află punctul de întreprere, după care urmează porțiunea orizontală a acestei curbe, care va defini tocmai pH-ul de precipitare pentru soluția dată.

Determinând concentrația ionilor metalului și cunoscând anionul

care intră în compoziția sării, se calculează tăria ionică a soluției, se ia din tabel valoarea factorului de activitate, calculându-se activitatea ionului metalului în soluția dată, pentru ca apoi să se calculeze produsul de solubilitate al hidroxidului metalului corespunzător. De asemenea se va trasa graficul dependenței pH-ului de precipitare de activitatea ionilor metalului.

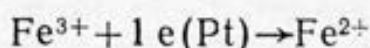
Capitolul III.4

CINETICĂ ELECTROCHIMICĂ

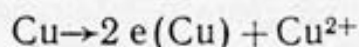
III.4.1. Viteza reacțiilor electrochimice, supratensiunea la electrozi

Procesele de la electrozi sunt reacții chimice heterogene, care au loc la interfaza electrod/soluție de electrolit. Spre deosebire de celelalte reacții chimice heterogene, reacțiile de electrod au, cel puțin, o etapă în care intervine transferul de sarcină, tocmai acesta fiind specificul reacțiilor electrochimice.

Viteza reacțiilor electrochimice se definește prin numărul de particule încărcate (electroni sau ioni), care traversează în unitatea de timp limita de separare între electrod și soluție, raportată la unitatea de suprafață a electrodului. Spre exemplu viteza reacției catodice:



se definește prin numărul electronilor care trec în unitatea de timp de pe unitatea de suprafață a electrodului de platină pe cationii fierului trivalent, în timp ce viteza reacției anodice:



se definește prin numărul de cationi Cu^{2+} care trec în soluție în unitatea de timp de pe unitatea de suprafață a electrodului de cupru.

Caracteristica cea mai importantă a reacțiilor de electrod, care le deosebește de celelalte reacții chimice heterogene, este dependența energiei de activare a reacției de transfer electronic de diferența de potențial electric dintre metal și soluția de electrolit. Prin modificarea potențialului de electrod, se poate modifica așadar și energia de activare într-o manieră controlabilă.

O altă caracteristică importantă a reacțiilor electrochimice este aceea că ele sunt puternic influențate de structura stratului dublu electric.

În cinetica proceselor de electrod, viteza de reacție se exprimă mai ales sub forma densității de curent. Relația dintre viteza de reacție (v , exprimată prin numărul de moli transformați într-o secundă, pe unitatea de suprafață a electrodului) și densitatea de curent (i , intensitatea de curent electric raportată la unitatea de suprafață), poate fi exprimată, ținând seama de legea lui Faraday, cu ajutorul formulei:

$$i = zFv \quad (\text{III.156})$$

Se poate afirma că cinetica electrochimică are ca scop studiul vitezei și mecanismului reacțiilor de electrod și dependența acestor reacții de natura electrică a sistemului (potențial sau sarcină), ca și de parametrii convenționali.

Revenind la reacțiile electrochimice date anterior, trebuie să avem în vedere că la interfaza electrod/soluție, concomitent cu procesele indicate, au loc și reacții inverse, de oxidare a Fe^{2+} până la Fe^{3+} și reducerii Cu^{2+} la Cu . Experimental aceasta se poate stabili utilizând izotopii radioactivi corespunzători.

În general o reacție electrochimică se scrie sub forma:



Cum s-a menționat anterior, viteza globală a reacției (A) se va defini prin densitatea de curent faradayc:

$$i_F = \vec{i} - \overleftarrow{i} \quad (\text{III.157})$$

unde: \vec{i} — este viteza reacției directe (catodice), A/m^2 ; \overleftarrow{i} — viteza reacției inverse (anodice).

Relația (III.156) corespunde alegerii semnului pozitiv pentru curentul catodic, deoarece la $\vec{i} > \overleftarrow{i}$ valoarea lui $i_F > 0$. Dimpotrivă, pentru reacțiile electrochimice anodice $\overleftarrow{i} > \vec{i}$ și $i_F < 0$. În condițiile echilibrului electrochimic $i_F = 0$, iar $\vec{i} = \overleftarrow{i} = i_0$, i_0 purtând numele de densitatea curentului de schimb. Cu ajutorul izotopilor radioactivi se poate măsura nemijlocit viteza de transformare a Ox^* în Red^* în condițiile echilibrului electrochimic.

La introducerea unui electrod într-o soluție de electrolit, la interfaza metal/soluție apare o diferență de potențial, care în cazul echilibrului electrochimic definește potențialul de echilibru ϵ_e , iar dacă nu s-a stabilit echilibrul (adică pe suprafața electrodului au loc reacții ireversibile), se stabilește așa-numitul potențial mixt sau staționar ϵ_s . Însă, atât la electrozii cu potențial de echilibru, cât și la cei cu potențial staționar nu trece nici un macrocurent la interfază.

Pentru declanșarea unui proces de electrod, este necesar să treacă un curent de electroliză la interfaza electrod/electrolit. În celulele galvanice curentul electric se obține prin conectarea polilor

celulei cu un conductor metalic, iar în celulele de electroliză curentul de electroliză este aplicat de la o sursă de curent (redresor, acumulator). Se observă că la trecerea curentului de electroliză, la electrozi se produce o variație a potențialului de echilibru sau a potențialului staționar. Această variație a potențialului de electrod, la trecerea curentului, se numește polarizare electrodică, iar electrodul sau celula galvanică se numește polarizat și, respectiv, polarizată. Potențialul unui electrod polarizat depinde de curentul ce trece la interfață.

Atunci când polarizarea se referă la electrozi reversibili, la care are loc o singură reacție de echilibru, ea poartă numele de supratensiune, noțiune ce a fost introdusă în electrochimie de Caspari. În nomenclatura CITCE supratensiunea la electrod se definește ca diferența dintre potențialul electric al electrodului la o anumită valoare a curentului și potențialul său de echilibru (sau potențialul staționar). Dacă supratensiunea sau polarizarea se notează cu η , iar potențialul electrodului sub curent cu ε_i , vom avea:

$$\eta = \varepsilon_i - \varepsilon_e \text{ (sau } \varepsilon_s) \quad (\text{III.158})$$

Studiile de cinetică ale proceselor de electrod constau în stabilirea legăturii dintre polarizarea electrodului η și viteza reacției electrochimice, exprimată prin densitatea de curent i . Altfel spus, este necesar să se stabilească dependența $\eta = f(i)$, care este exprimată de așa-numitele curbe de polarizare supratensiune—densitate de curent.

Dacă reacția electrochimică decurge în condiții staționare, sarcina electrodului q și concentrația de suprafață A_i a diferiților componenți la interfața electrod/soluție nu se modifică în timp. În aceste condiții curentul I care trece prin lanțul electrochimic este egal cu densitatea de curent faradayc i_F , înmulțit cu suprafața electrodului s . Astfel, din punctul de vedere al metodologiei, studiul cineticii electrochimice în condiții staționare se realizează mai simplu.

În condiții nestacionare valorile lui q și A_i depind de timpul t și curentul total I nu mai este $i_F \cdot s$. Într-adevăr, curentul faradayc pozitiv (vezi reacția (A)) este dat de consumul Ox și formarea Red; în reacție participă atât particulele adsorbite Ox, cât și particulele care vin din volumul de soluție, iar produsul de reacție Red se repartizează la suprafața electrodului și volumul soluției. Prin urmare:

$$i_F = -nFj_{\text{Ox}} - nF \frac{\partial A_{\text{Ox}}}{\partial t} = nFj_{\text{Red}} + nF \frac{\partial A_{\text{Red}}}{\partial t} \quad (\text{III.159})$$

În care j_{Ox} și j_{Red} sunt fluxurile de substanțe Ox și Red la suprafața electrodului. Densitatea curentului de încărcare este $i_t = -\partial q / \partial t$ unde semnul minus indică micșorarea sarcinii q la suprafața electrodului, curentul catodic fiind considerat pozitiv. Densitatea totală de curent $i = i_F + i_t$, încât:

$$i = -nFj_{\text{Ox}} - nF \frac{\partial A_{\text{Ox}}}{\partial t} - \frac{\partial q}{\partial t} = nFj_{\text{Red}} + nF \frac{\partial A_{\text{Red}}}{\partial t} - \frac{\partial q}{\partial t} \quad (\text{III.160})$$

Dacă Ox și Red sunt adsorbiți specific pe suprafața electrodului, sarcina q depinde de concentrațiile de suprafață A_{Ox} și A_{Red} . În aceste condiții separarea sarcinilor totale $Q'' = q + nFA_{\text{Ox}}$ și $Q' = q - nFA_{\text{Red}}$ în componente individuale cu ajutorul unor măsurători electrice experimentale nu este posibilă. După cum rezultă din ecuația (III.160):

$$i = -nFj_{\text{Ox}} - \frac{\partial Q''}{\partial t} = nFj_{\text{Red}} - \frac{\partial Q'}{\partial t} \quad (\text{III.161})$$

Din valoarea lui i , obținută experimental, nu este posibilă separarea procesului faradayc i_F . Pentru rezolvarea acestei probleme sunt necesare metode neelectrice, cu ajutorul cărora s-ar putea înregistra dependența A_{Ox} și A_{Red} de t în intervale foarte scurte de timp. O astfel de posibilitate o oferă metodele optice de studiu al suprafeței electrozilor, deși și în prezent această problemă rămâne deschisă.

Dacă Ox și Red nu sunt adsorbiți specific la limita de separare electrod/soluție, atunci când fondul electrolitic este în exces, se poate spune că $A_{\text{Ox}} \approx A_{\text{Red}} \approx 0$ și se poate scrie:

$$i \approx i_F - \frac{\partial q}{\partial t} \quad (\text{III.162})$$

unde curentul de încărcare $-\partial q/\partial t$ se poate determina fie măsurându-l într-o soluție în care este numai fondul electrolitic, fie extrapolând i la $t=0$ (în presupunerea că procesul de încărcare al stratului dublu are loc mai repede decât procesul faradayc).

Orice reacție electrochimică reprezintă un proces complex în trepte, încât stadiile principale ale unei reacții electrochimice globale pot fi redată astfel:

a) transferul de masă (prin difuzie sau convecție) din soluție spre interfață, pentru a înlocui moleculele consumate la electrozi în timpul electrolizei;

b) adsorbția ionilor sau moleculelor pe planul Helmholtz extern al stratului dublu electric, unde are loc reacția electrochimică;

c) desolvatarea speciilor chimice care reacționează la electrozi;

d) transformări ale speciilor chimice adsorbite înainte sau după reacția de transfer de sarcină;

e) reacția de transfer de sarcină (cedarea sau acceptarea de electroni prin intermediul electrodului), care constituie reacția electrochimică propriu-zisă și numai prezența ei în secvența unei reacții globale dă caracterul de proces electrochimic;

f) adsorbția produșilor primari formați electrochimic;

g) desorbția acestor produși;

h) difuzia de la suprafața electrozilor a produșilor formați. Deoarece într-o reacție electrochimică globală etapele de mai sus sunt consecutive, nu este obligatoriu ca ele să aibă loc în totali-

tate. Astfel în unele procese de electrod anumite stadii pot lipsi, cu excepția stadiului de transfer de sarcină, care, așa cum s-a menționat, este un stadiu obligatoriu pentru orice reacție electrochimică.

Ca și orice proces ce decurge în mai multe etape, viteza reacției electrochimice este limitată de etapa cea mai lentă. Aceasta înseamnă că legitățile procesului global sunt determinate de legitățile cinetice ale etapei cele mai lente.

Deviația potențialului de electrod de la valoarea de echilibru sau cea staționară, la trecerea curentului de electroliză, poate avea mai multe cauze. După natura acestor cauze, se definesc și supratensiunile corespunzătoare, astfel vom distinge:

a) Supratensiunea de difuzie (polarizarea de difuzie η_d), care este o consecință a descreșterii concentrației reactanților în stratul dublu electric sau a acumulării produșilor de reacție, datorită difuziei lente a speciilor electroactive spre sau de la stratul dublu electric. Deoarece acest fel de supratensiune este des întâlnită în procesele de electrod, ea este una din cele mai importante probleme ale cineticii de electrod;

b) Supratensiunea de transfer de sarcină sau supratensiunea de activare η_t , care se datorește transferului lent al sarcinii electronice de la electrod la specia electroactivă din soluție, sau procesului lent de transfer al sarcinii în direcție opusă. Supratensiunea de transfer este cea mai importantă în cinetica de electrod, deoarece depinde direct de potențial;

c) Supratensiunea de reacție η_r , care se manifestă atunci când stadiul transferului de sarcină este precedat sau succedat de reacții chimice lente, care modifică concentrația speciilor electroactive (reactanți sau produși de reacție). Supratensiunea de difuzie și supratensiunea de reacție se datoresc variației concentrației la stratul dublu electric al speciilor electroactive și din acest motiv sunt cunoscute sub denumirea mai generală de supratensiune de concentrație. Supratensiunea de concentrație se mai numește și polarizare reversibilă, deoarece variația potențialului de la valoarea de echilibru se datorește variației speciilor electroactive din stratul dublu electric față de concentrația din soluție.

d) Supratensiunea de cristalizare, care apare atunci când produsul reacției de transfer de sarcină este încorporat lent în rețeaua cristalină a electrodului;

e) Supratensiunea de rezistență care se datorește apariției unei rezistențe electrice la suprafața electrodului. Această rezistență cauzată de formarea unui film de oxid sau de sare, care acoperă în întregime suprafața. În acest caz cu cât va fi mai mare rezistența filmului sau curentul electric, cu atât căderea de potențial prin film va fi mai mare. Această cădere ohmică de potențial, de fapt, nu este o adevărată supratensiune și de aceea se mai numește pseudosupratensiune ohmică. În multe cazuri ea poate atinge valori mari (zeci sau chiar sute de volți), ceea ce conduce la acoperirea tuturor celorlalte forme ale supratensiunii. Din acest motiv, în

măsurătorile de polarizare este necesar ca această cădere ohmică să fie exclusă.

III.4.2. Cinetica electrochimică pe electrodul picător de mercur

Pentru cercetarea legităților cinetice ale reacțiilor electrochimice și stabilirea mecanismului lor, deseori se folosesc electrozii picători de mercur, galiu, aliajele mercurului și galiului cu indiu, talii și alte metale. O utilizare mai largă o are electrodul picător de mercur, aplicat pentru prima dată în studiile electrochimice de savantul ceh I. Heyrovski în 1922. La propunerea lui Heyrovski, dependența curentului ce străbate electrodul picător de mercur de potențialul electrodului a fost denumită polarogramă, iar metoda măsurării curbelor de polarizare a electrozilor picători, polarografică.

Electrodul picător de mercur are următoarele avantaje față de ceilalți electrozi:

a) suprafața lui se reînnoiește periodic, ceea ce permite efectuarea măsurătorilor trecând de la o densitate de curent de polarizare la alta, fără ca prin aceasta să se modifice caracteristicile suprafeței;

b) spre deosebire de electrozii solizi, suprafața picăturii de mercur este omogenă;

c) formarea rețelei cristaline nu se produce la electroliza cu catod de mercur și, prin urmare, procesul nu este legat de pierderi energetice, inevitabile în cazul formării unei noi suprafețe a cristalului;

d) Suprafața reală a picăturii de mercur este egală cu suprafața ei vizibilă;

e) Căderea ritmică a picăturilor și reînnoirea lor provoacă apariția unei polarizări de concentrație constantă. Fiecare picătură desprinzându-se atrage cu ea stratul de soluție aderent și apariția stratului de difuzie reîncepe de fiecare dată.

Dacă viteza reacției de electroreducere (A) este limitată de viteza transferului de masă al substanței Ox prin mecanismul de difuzie, iar reacția se desfășoară pe electrodul sferic de rază constantă r_0 , atunci densitatea curentului limită de difuzie i_d al reacției electrochimice se definește prin ecuația:

$$i_d = nFD_{Ox} \frac{c_{Ox}^0}{\sqrt{\pi D_{Ox} t}} + nFD_{Ox} \frac{c_{Ox}^0}{l_0} \quad (III.163)$$

Această ecuație s-a obținut pentru condițiile limită: $c_{Ox}(r_0, t) =$

$=0$; $c_{\text{Ox}}(\infty, t) = c_{\text{Ox}}^0$ și $c_{\text{Ox}}(r, 0) = c_{\text{Ox}}^0$. Prima condiție înseamnă că potențialul dat corespunde domeniului curentului limită de difuzie; a doua condiție arată că la $r > r_0$, concentrația substanței ce reacționează este egală cu concentrația de volum a soluției, iar a treia condiție înseamnă că pentru orice $r > r_0$, la momentul inițial concentrația reactantului este egală cu concentrația de volum. Dacă la $\varepsilon = \text{const}$ $c_{\text{Ox}} \neq 0$, atunci:

$$i = nFD_{\text{Ox}} \frac{c_{\text{Ox}}^0 - c_{\text{Ox}}^s}{\sqrt{\pi D_{\text{Ox}} t}} + nFD_{\text{Ox}} \frac{c_{\text{Ox}}^0 - c_{\text{Ox}}^s}{r_0} \quad (\text{III.164})$$

unde: c_{Ox}^s — concentrația Ox în stratul dublu electric; D_{Ox} — coeficientul de difuzie al Ox.

În ecuațiile (III.163) și (III.164) primul termen depinde de timpul de desfășurare al reacției și definește curentul nestaționar. Curentul staționar este caracterizat de al doilea termen al acestor ecuații. Frațiunile curenților, nestaționar și staționar, care străbat electrodul sferic de rază $r_0 = 1$ mm, depind de timpul de aplicare al potențialului și la $D_{\text{Ox}} = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ sunt:

t	4 s	5 min	7 ore
$i_{\text{nestaționar}}, \%$	90	50	10
$i_{\text{staționar}}, \%$	10	50	90

Deoarece timpul de viață al picăturii de mercur în condițiile polarografiei constituie câteva secunde, în concordanță cu calculul prezentat, se consideră numai primul termen din dreapta al ecuațiilor (III.163) și (III.164).

Pentru componenta curentului faradayc nestaționar se utilizează relația de calcul:

$$I_d = i_d S = 4\sqrt{\pi} \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{2/3} nFD_{\text{Ox}}^{1/2} m^{3/2} t^{1/6} c_{\text{Ox}}^0 \quad (\text{III.165})$$

Ecuația (III.165) este aproximativă nu numai datorită faptului că în deducerea sa s-a considerat numai primul termen al relației (III.163), dar și din cauză că s-a presupus că electrodul este sferic imobil. În același timp, în cazul picăturii a cărei suprafață este în creștere, are loc deplasarea acesteia la întâlnirea cu fluxul de difuzie, astfel grosimea reală a stratului de difuzie este mai mică decât a sferei imobile. După cum a arătat Ilković (1934), considerarea acestui efect conduce la creșterea densității de curent de $(7/3)^{1/2} = 1,525$ ori în presupunerea creșterii radiale a picăturii. Astfel la 25°C , când $\rho = 13,534 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$, ecuația (III.165) devine:

$$I_d = 0,734 \cdot 10^{-2} nFD_{\text{Ox}}^{1/2} m^{3/2} t^{1/6} c_{\text{Ox}}^0 = At^{1/6} \quad (\text{III.166})$$

în care coeficientul $0,734 \cdot 10^{-2}$ corespunde următoarelor dimensiuni: $[I] = \text{A}$; $[F] = \text{C/mol}$; $[D_{\text{Ox}}] = \text{m}^2/\text{s}$; $[m] = \text{kg/s}$; $[t] = \text{s}$ și $[c_{\text{Ox}}] =$

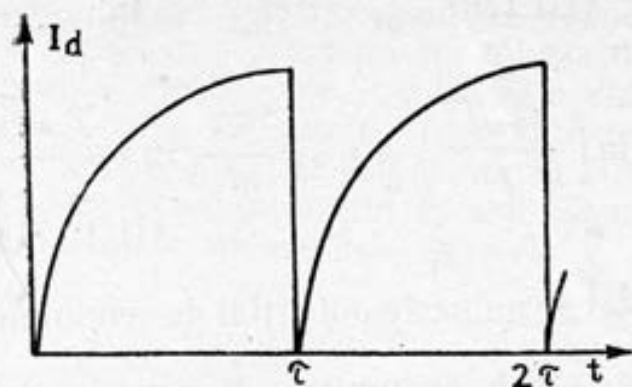


Fig. III.25. Dependența curentului limită de difuzie de timp

= mol/m³. Ecuația (III.166) descrie curentul faradayc de difuzie limită al sferei, al cărei volum este în creștere la orice moment t și poartă numele de ecuația lui Ilković pentru curentul instantaneu.

Dependența $I_d = f(t)$ se poate înregistra cu ajutorul oricărui aparat, fără inerție, de exemplu cu ajutorul unui oscilograf catodic sau galvanometru cu perioadă scurtă, perioada oscilațiilor proprii ale galvanometrului este considerabil mai mică decât perioada de picurare τ . Dependența $I_d = f(t)$ corespunzătoare ecuației (III.166) este prezentată în figura III.25.

Prin utilizarea galvanometrelor cu perioadă de oscilație proprie mare ($T \gg \tau$), se măsoară un curent mediu \bar{I}_d , definit prin relația:

$$\bar{I}_d = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} A t^{1/2} dt = 0,629 \cdot 10^{-2} n F D_{Ox}^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} c_{Ox}^0 \quad (III.167)$$

În literatură această ecuație a primit denumirea de ecuația lui Ilković pentru curentul mediu.

Pentru stabilirea ecuației polarogramei, când pe mercur are loc reacția (A), se utilizează ecuația lui Nernst:

$$e = e^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{c_{Ox}(x=0)}{c_{Red}(x=0)} \right] \quad (III.168)$$

unde: x — distanța de la suprafața electrodului; c_{Ox} și c_{Red} — concentrațiile substanțelor Ox și Red, care sunt funcții de x și t ; e^0 — potențialul reversibil standard pentru reacția (A). Ecuația generală pentru curentul mediu la $c_{Ox} \neq 0$ va fi:

$$\bar{I} = 0,629 \cdot 10^{-2} n F D_{Ox}^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} (c_{Ox}^0 - c_{Ox}^s) \quad (III.169)$$

Dacă substanțele Ox și Red nu se adsorb pe mercur, fluxul substanței Ox la suprafața electrodului din soluție este egal cu fluxul substanței Red de la suprafața mercurului în soluție sau în volumul picăturii de mercur și la $c_{Red}^0 = 0$ rezultă:

$$\bar{I} = 0,629 \cdot 10^{-2} n F D_{Red}^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} c_{Red}^s \quad (III.170)$$

Definind din ecuațiile (III.169) și (III.170) c_{Ox}^s și c_{Red}^s și înlocuindu-le în ecuația (III.168), obținem:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{2nF} \ln \left(\frac{D_{Red}}{D_{Ox}} \right) + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\bar{I}_d - \bar{I}}{\bar{I}} \right) = \varepsilon_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\bar{I}_d - \bar{I}}{\bar{I}} \right) \quad (III.171)$$

Mărimea $\varepsilon_{1/2} = \varepsilon^0 + \frac{RT}{2nF} \ln \left(\frac{D_{Red}}{D_{Ox}} \right)$ se numește potențial de semiundă iar ecuația (III.171) este cunoscută sub denumirea de ecuația unei polarografice catodice reversibile a lui Heyrovski-Ilkovič. Rezolvând această ecuație în raport cu curentul, se obține:

$$\bar{I} = \frac{\bar{I}_d}{1 + P} \quad (III.172)$$

unde $P = \exp [nF (\varepsilon - \varepsilon_{1/2}) / RT]$. Ecuațiile (III.171) și (III.172) descriu viteza reacției electrochimice (A), al cărei stadiu limită este dat de difuzia substanțelor reactante Ox și Red, așa cum este prezentat în figura III.26.

Pe baza relației (III.167) curentul limită de difuzie a reactantului este direct proporțional cu concentrația sa. Este logic că pentru obținerea curentului, care corespunde procesului faradayc pe picătura de mercur, curentul măsurat experimental este corectat cu un curent rezidual, măsurat în soluția ce conține numai fondul electrolitic, deci în absența reactantului. Curentul rezidual reprezintă suma curentului de încărcare, care este datorat prezenței pe suprafața mercurului a stratului dublu electric și a curentului fa-

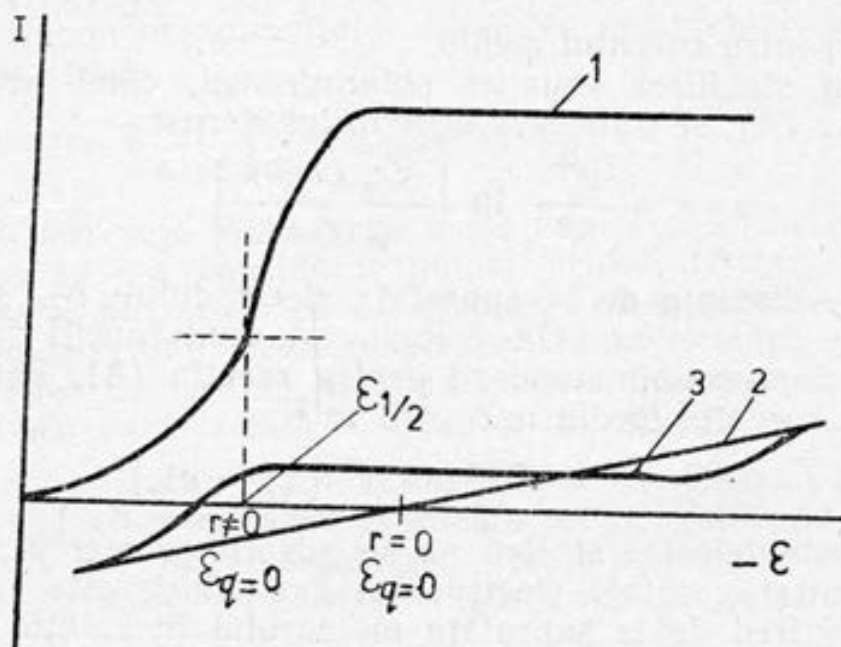


Fig. III.26. Dependența curentului electrodului picător de potențial pentru: 1 — reacția electrochimică; 2 — curentul de încărcare în soluția sării anorganice; 3 — curentul de încărcare în soluția aceleiași sări cu adaos de substanță organică

radayc legat de procesele de reducere sau oxidare ale impurităților care sunt prezente în soluție. La purificarea riguroasă a fondului electrolitic de impuritățile electrochimic active (urme de oxigen și alte substanțe), curentul rezidual de pe electrodul picător de mercur, practic, este egal cu curentul de încărcare. La o valoare dată a potențialului ε , când densitatea de sarcină $q = \text{const}$, curentul de încărcare este egal cu:

$$I_i = - \frac{d(q \cdot s)}{dt} \quad (\text{III.173})$$

După cum rezultă din ecuația de mai sus, curentul polarografic de încărcare este legat de creșterea continuă în timp a suprafeței s a electrodului picător de mercur. În concordanță cu ecuația (III.173), curentul mediu de încărcare \bar{I}_i va fi:

$$\bar{I}_i = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} I_i dt = - \frac{qs_{\tau}}{\tau} \quad (\text{III.174})$$

unde s_{τ} reprezintă suprafața maximă a picăturii de mercur la $t = \tau$.

În soluțiile sărurilor anorganice dependența \bar{I}_i de potențial are forma curbei 2 din figura III.26. La $\varepsilon_{q=0}$ curentul de încărcare este egal cu zero și se modifică aproape liniar o dată cu creșterea potențialului catodic al electrodului. Totuși unghiul de deviație al dependenței liniare $\bar{I}_i = f(\varepsilon)$ la $q > 0$ și $q < 0$ este diferit, deoarece capacitatea stratului dublu al mercurului la adsorbția anionilor este mai mare decât la adsorbția cationilor. Dacă în soluția electrolitului de fond, în absența oxigenului, se introduce o substanță organică, care nu se reduce, dar se adsoarbe pe mercur, dependența curentului de încărcare de potențial se modifică în concordanță cu modificarea formei curbei 3 din figura III.26. Prezența curentului de încărcare stabilește limita de concentrație a substanțelor, care poate fi determinată prin metoda polarografică. În cazul metodei polarografice clasice, limita inferioară de concentrație este de $\approx 10^{-5}$ mol/l. În prezent, există polarografe care sunt prevăzute cu dispozitive pentru compensarea liniară automată a curentului de încărcare. Totuși curentul de încărcare nu este strict funcție liniară de potențial și la sumarea cu curentul de reducere sau oxidare a impurităților care sunt în soluție dependența polarizației fondului electrolitic se complică și mai mult. Din acest motiv, pentru studii exacte, la înregistrarea polarogramelor nu se poate folosi compensarea automată a curentului de fond, ci este necesar să se obțină curba de polarizare a fondului fiecărei soluții și să se corecteze curba de polarizare a reacției electrochimice studiate.

Studiul caracterului de difuzie al curentului prin desfășurarea reacției electrochimice la electrodul picător de mercur, ne indică dependența $I_d = A\tau^{1/6}$. În același timp, curentul de încărcare I_i , care apare la electrodul picător de mercur, are o altă dependență de timp (timpul creșterii picăturii), știind că:

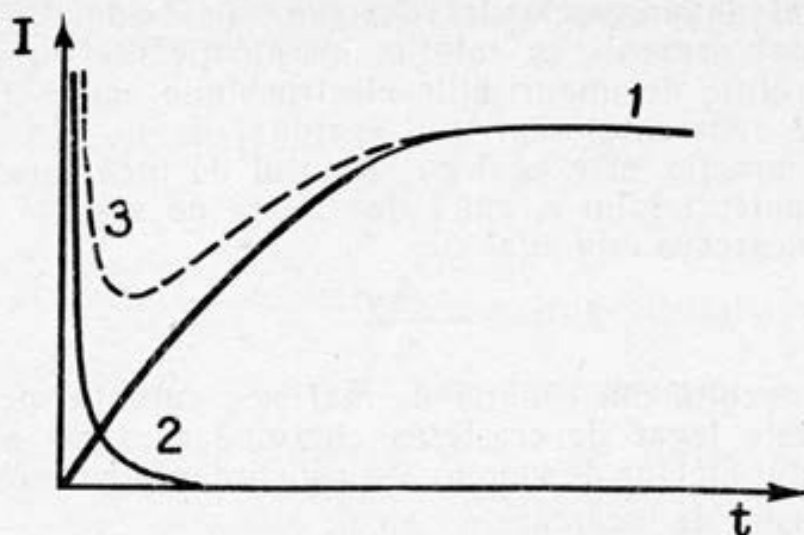


Fig. III.27. Dependența curentului de timpul de creștere al picăturii la $\varepsilon = \text{const}$: 1 — curent de difuzie; 2 — curent de încărcare; 3 — curentul total

$$\frac{ds}{dt} = km^{2/3}t^{-1/3} \quad (\text{III.175})$$

expresia pentru curentul de încărcare este:

$$I_i = -km^{2/3}t^{-1/3}q \quad (\text{III.176})$$

Curba dependenței curentului total de timp la potențial constant va fi descrisă de ecuația:

$$I_{\text{total}} = k_1 t^{1/6} + k_2 t^{-1/3} \quad (\text{III.177})$$

În concordanță cu ecuația (III.177), pe curba dependenței curentului total de timpul creșterii picăturii inițial se înregistrează o scădere bruscă, iar apoi creșterea curentului (datorită desfășurării procesului electrochimic), așa cum este prezentat în figura III.27.

Criteriul de bază al naturii curenților polarografici, de difuzie, îl constituie dependența liniară a curentului limită de radicalul înălțimii coloanei de mercur h , din instalația polarografică (h reprezintă distanța dintre nivelul superior al mercurului din rezervor și capătul inferior al capilarei electrodului picător de mercur). Dacă la $\varepsilon = \text{const}$ și concentrație constantă a substanței active se modifică înălțimea coloanei de mercur, atunci concomitent se modifică viteza scurgerii mercurului m și perioada picurării τ , când $m = k_1 h$, iar $\tau = k_2/h$. Introducând aceste valori în ecuația lui Ilkovič și reunind constantele, obținem:

$$\bar{I}_d = k\sqrt{h} \quad (\text{III.178})$$

Dependența liniară indică faptul că natura curentului limită este datorată difuziei.

Ecuația (III.171) a fost introdusă considerând ecuația lui Nernst (III.168), care este aplicabilă dacă nu este încălcat echilibrul sta-

diului descărcare—ionizare. Din acest motiv, pentru demonstrarea faptului că curentul este datorat difuziei, criteriul principal decurge din ecuația (III.171) prin dependența liniară a lui ε de $\ln[\bar{I}_d - \bar{I}]/\bar{I}$ cu panta egală cu RT/nF . Din valoarea pantei se pot determina numărul de electroni n ce sunt implicați în reacție. Pentru procesele de electrod, ale căror viteză este limitată de stadiul difuziei, potențialul de semiundă nu depinde de concentrația substanței electrochimic active și se obține una și aceeași valoare $\varepsilon_{1/2} \approx \varepsilon^0$ pentru procesele anodic și catodic, iar dacă în soluție sunt prezenți concomitent ambii componenți, atunci se obține numai o undă comună.

Când în soluție sunt câteva specii, care se pot reduce, polarograma este reprezentată de o curbă în trepte. Fiecare undă a acestei curbe corespunde reducerii unei anumite specii. Astfel, metoda polarografică dă posibilitatea efectuării analizei cantitative și calitative a sistemelor multicomponente.

III.4.3. Maximele pe curbele polarografice

Pe curbele polarografice, la trecerea de la curba ascendentă la treapta curentului limită, adeseori se observă abaterea curbei de la forma teoretică, prin creșterea bruscă a curentului pe o mică porțiune a curbei, urmată de o cădere bruscă. Aspectul unei astfel de curbe este arătat în figura III.28. Apariția acestor maxime este datorată agitării lichidului, provocată de micșorarea suprafeței mercurului. Vom enumera în continuare cauzele care pot provoca mișcările suprafeței mercurului:

- 1) Insuși procesul de curgere a picăturii de mercur din capilară duce la mișcări tangențiale ale suprafeței picăturii;
- 2) Interacțiunea suprafeței încărcate a mercurului cu câmpul

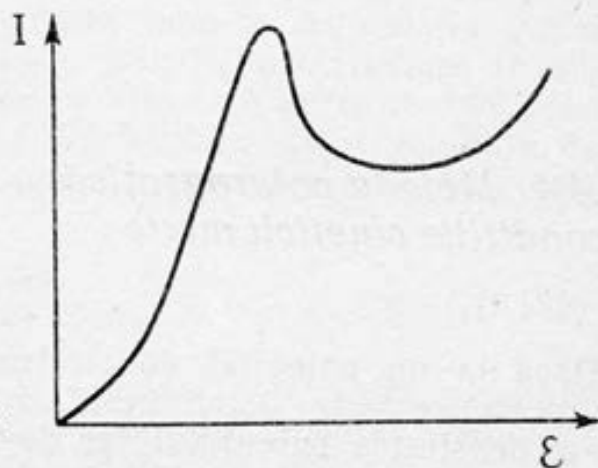


Fig. III.28. Apariția maximului pe curba polarografică

electric al curentului, după cum au arătat Frumkin și Levici, duce, de asemenea, la mișcări tangențiale ale suprafeței mercurului;

3) Distribuția curentului pe picătura de mercur nu este uniformă, deoarece pereții capilarei acoperă partea superioară a picăturii.

Neuniformizarea polarizării duce la tensiuni superficiale diferite pe anumite porțiuni ale picăturii. Aceste diferențe ale valorilor tensiunilor superficiale duc, de asemenea, la mișcări tangențiale ale suprafeței mercurului și, prin urmare, la agitarea soluției. Variația potențialului electrodului picător o dată cu variația densității de curent de/di , este relativ mică pe porțiunea ascendentă a curbei și crește brusc în momentul trecerii la treapta curentului limită. Corespunzător cu aceasta, cea mai mică variație a densității de curent, în cazul apropierii de curentul limită, va provoca pe curba polarografică o variație bruscă a valorii tensiunii superficiale și o agitare pronunțată la suprafața mercurului. Mișcările provocate de neuniformitatea polarizării își schimbă sensul după ce suprafața mercurului își schimbă semnul sarcinii (la punctul maxim al curbei electrocapilare).

Insumarea celor trei forme de mișcare conduce la maxime foarte pronunțate, care dispar însă atunci când sensul acestor mișcări este diferit. Frumkin și colaboratorii săi au înregistrat curbele $I=f(\epsilon)$ pe mercur la temperaturi mai mari și mai mici cu 1°C decât punctul de congelare al mercurului. În primul caz pe curba $I=f(\epsilon)$ se observă un maxim foarte clar, în timp ce în al doilea caz punctul maxim lipsește, ceea ce confirmă valabilitatea ipotezei că maximele apar în urma agitării soluției provocate de mișcările suprafeței mercurului. Introducerea în soluție a substanțelor superficial active taie maximul curbei electrocapilare, adică uniformizează tensiunea superficială a suprafeței mercurului pe un domeniu considerabil de potențial. O astfel de uniformizare a tensiunii superficiale duce la înlăturarea mișcărilor, datorate neuniformității polarizării, și deseori aplatizează complet maximele polarografice. În funcție de cauzele care conduc la mișcările tangențiale ale suprafeței picăturii de mercur, maximele polarografice pot fi de ordinul 1, 2 sau 3.

III.4.4. Metoda polarografică în condițiile cineticii mixte

Dacă la un potențial de electrod dat $\epsilon = \text{const}$ viteza reacției electrochimice este determinată de stadiul descărcare—ionizare, atunci densitatea curentului faradayc nu depinde de timp, iar curentul instantaneu al reacției pe electrodul picător de mercur $I_F =$

$=i_{fs}$ este proporțional cu timpul la puterea $2/3$. De aceea pentru curentul total, în loc de relația (III.177), obținem:

$$I_{total} = k_1 t^{2/3} + k_2 t^{-1/3} \quad (III.179)$$

Astfel, din panta dependenței $\lg I$ de $\lg t$, la valori nu prea mici ale lui t (când al doilea termen din relațiile (III.177) și (III.179) este mic), se pot pune în evidență stadiile lente de difuzie și descărcare—ionizare.

Pe de altă parte, când stadiul limitativ este stadiul descărcare—ionizare și la $\varepsilon = \text{const}$, când densitatea de curent nu depinde de timp, curentul măsurat nu trebuie să depindă de înălțimea coloanei de mercur. Acesta este cel de-al doilea criteriu care permite să se diferențieze stadiul difuziei și cel de descărcare—ionizare în condițiile electrodului picător de mercur.

Dacă reacțiile electrochimice de reducere a cationilor sau moleculelor neutre, care au loc pe electrodul picător de mercur, se limitează concomitent prin stadiile de difuzie și descărcare—ionizare, atunci ecuația pentru cinetica mixtă deseori se scrie sub forma:

$$\varepsilon = \varepsilon_{1/2} + \frac{RT}{\alpha n F} \ln \left(\frac{\bar{I}_d - \bar{I}}{\bar{I}} \right) \quad (III.180)$$

unde:

$$\varepsilon_{1/2} = \text{const} + \frac{RT}{\alpha n F} \left(\frac{c_{Ox}^0}{\bar{I}_d} \right) + \left(1 - \frac{z_{Ox}}{\alpha n} \right) \Psi_1 \quad (III.181)$$

în care: α — coeficientul de transport ($0 \leq \alpha \leq 1$); z_{Ox} — sarcina speciei Ox cu considerarea semnului; Ψ_1 — potențialul la suprafața localizării centrelor electrice ale particulelor reactante adsorbite, din care s-a scăzut potențialul ce caracterizează particulele în volumul soluției. Valoarea constantei în expresia (III.181) este corelată cu potențialul standard ε^0 , constanta de viteză absolută k_r^0 a reacției electrochimice și cu valorile absolute ale energiei standard specifice de adsorbție a Ox și Red, notate cu g_{Ox} și g_{Red} . Dependența curentului de potențial și în acest caz are formă de undă, de aceea ecuația (III.180) poartă numele de ecuația undei polarografice ireversibile. În condițiile difuziei nestăționare la suprafața electrodului picător, această ecuație este aproximativă, dar pe baza unor caracteristici se poate diferenția unda ireversibilă de cea reversibilă. De exemplu panta undei ireversibile la $\varepsilon = \varepsilon_{1/2}$ este egală cu:

$$-\left(\frac{dI}{d\varepsilon} \right)_{\varepsilon_{1/2}} = \frac{\bar{I}_d \alpha n F}{4RT} \quad (III.182)$$

Valoarea pantei este mai mică decât a undei reversibile, deoarece diferă prin coeficientul $\alpha < 1$. Dacă datele experimentale sunt reprezentate în coordonatele $\varepsilon \div \ln[(\bar{I}_d - \bar{I})/\bar{I}]$, se observă o depen-

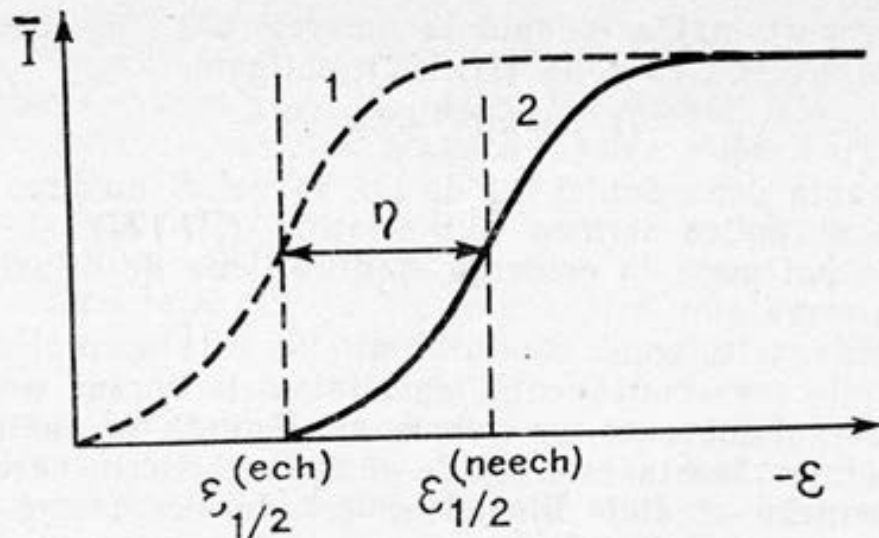


Fig. III. 29. Undele polarografice: 1 — reversibilă; 2 — ireversibilă

dență liniară și pentru undele ireversibile, dar panta egală cu RT/anF în acest caz este mai mare.

Potențialul semiunde polarogramei ireversibile al procesului catodic este pronunțat deplasat spre partea negativă, în comparație cu valoarea de echilibru $\epsilon_{1/2}$, deplasare ce este aproximativ egală cu supratensiunea procesului, așa cum rezultă din figura III.29. Din figura de mai sus se observă că supratensiunea procesului în acest caz se definește ca diferența potențialelor de semiundă ireversibil $\epsilon_{1/2}^{(neech)}$ și reversibil $\epsilon_{1/2}^{(ech)}$. Menționăm că potențialul de semiundă al procesului ireversibil nu are o valoare constantă și depinde atât de compoziția soluției, cât și de parametrii instalației: viteza de curgere a mercurului și perioada picurării. Un exemplu tipic de polarogramă ireversibilă îl constituie unda reducerii ionului de oxoniu.

Porțiunile curbelor de polarizare, unde curentul nu depinde de potențial, corespunde curentului limită, determinat de viteza transportului de masă. În domeniul minimului pe curbele $\bar{I}=f(\epsilon)$, unde $\bar{I} < \bar{I}_d$, curentul corespunde cineticii mixte, iar pentru calcularea vitezei de reacție, determinată de stadiul lent descărcare—ionizare, este necesar să se introducă corecția privind polarizarea de concentrație. În soluțiile diluate cu electrolit de fond, când $q > 0$, curbele $\bar{I}=f(\epsilon)$ ale reacției de reducere ale anionilor sunt deformate de maximul polarografic care apare, ceea ce nu permite studiul cineticii acestor procese.

Viteza reducerii anionilor crește o dată cu creșterea sarcinii și a proprietății de adsorbție ale cationilor anorganici. Cationii anorganici accelerează reacția reducerii anionilor, iar anionii organici frânează procesul de la electrod. Acțiunea diferită a ionilor organici adsorbiți indică faptul că influența lor este legată în principal de modificarea potențialului Ψ_1 .

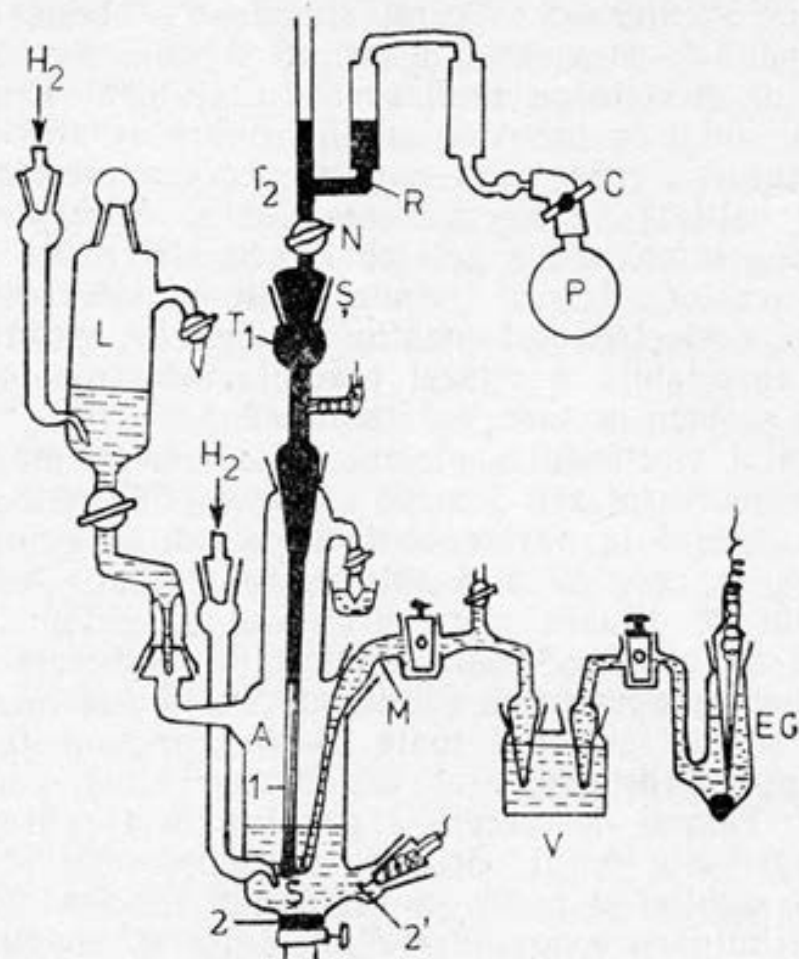


Fig. III. 30. Schema instalației metodei polarografice: A — partea centrală; 1 — capilară; T_1 , T_2 — tuburi de sticlă; \mathcal{S} — șlif; R — rezervor pentru mercur; P — pară de cauciuc; C — clemă; S — picătură; f — fir de platină; 2 — partea inferioară a celulei; 2' — electrod din platină; EC — electrod saturat (1 m de calomel); V — vas cu soluție saturată; L — vas lateral; N — robinet

III.4.5. Celula polarografică și metoda obținerii polarogramelor

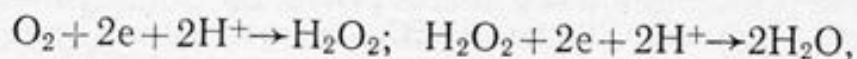
În figura III.30 reprezentăm schema instalației pentru obținerea curbelor de polarizare pe electrodul picător de mercur. În partea centrală A a celulei electrochimice, prin intermediul unui dop șlifat în poziție verticală, se introduce capilara 1 sudată la tubul de sticlă T_1 , prevăzut cu șliful \mathcal{S} , cu ajutorul căruia capilara se unește prin tubul de sticlă T_2 cu rezervorul pentru mercur R. Rezervorul este în legătură printr-un tub de cauciuc cu o pară P. Cu ajutorul acestei pare de cauciuc și clemei C, se poate regla înălțimea coloanei de mercur, deasupra capilariei, realizând timpul necesar formării picăturii.

La înălțime constantă a coloanei de mercur, la capătul capilariei se formează picături de mercur, care la intervale egale de timp (de

câteva secunde) se desprind de capilară și cad în partea inferioară a celulei. Picătura *S*, a cărei dimensiune crește o dată cu formarea sa până la momentul desprinderii sale, servește ca electrod, iar contactul electric se realizează cu ajutorul firului de platină *f*, care este sudat în tubul de sticlă în care se află mercur.

La măsurarea curentului, care trece prin electrodul picător de mercur, în calitate de electrod auxiliar se folosește sau mercurul de pe partea inferioară a celulei 2, sau electrodul din platină 2'. Suprafața acestor electrozi trebuie să fie considerabil mai mare decât suprafața electrodului picător de mercur, pentru a asigura o încetinire apreciabilă a vitezei reacțiilor electrochimice la electrozii indicați și, prin urmare, polarizarea lor.

Potențialul electrodului picător de obicei se măsoară în raport cu electrodul saturat sau 1 m de calomel (*EC*). Electrodul de calomel este conectat la partea centrală a celulei printr-o cheie electrolitică *M*, în care se află soluție de studiat. Pentru eliminarea potențialului de difuzie, între electrodul de calomel și cheia electrolitică *M* se introduce vasul *V* cu soluție saturată de KCl. Înainte de începerea experienței, soluția de studiat se introduce în vasul lateral *L*, și apoi se suflă toate părțile componente ale celulei cu gaz inert pur (hidrogen, azot, argon sau heliu), pentru eliminarea oxigenului. Timpul de trecere a gazului inert prin soluție și toate celelalte părți ale celulei depinde de construcția sa, volumul său, compoziția soluției și poate să varieze în limitele 0,5—3,0 ore. Necesitatea eliminării oxigenului din soluție și efectuarea măsurărilor în atmosferă de gaz inert sunt legate de reducerea oxigenului pe electrodul picător de mercur într-un domeniu larg de potențial. Reducerea oxigenului pe electrodul de mercur decurge în două stadii succesive:



cărora pe polarogramă le corespund două unde.

După eliminarea oxigenului din soluție și celulă, soluția din vasul lateral *L* se trece în partea centrală a celulei și sub presiunea gazului se completează cu soluție cheia electrolitică. În timpul obținerii curbelor de polarizare $\bar{I} = f(e)$, nu se mai admite gaz prin celulă, pentru a nu perturba curgerea uniformă a mercurului din capilară. La terminarea măsurărilor celula se îndepărtează, capilara se spală de câteva ori cu apă bidistilată și capătul acesteia se introduce într-un pahar cu mercur sau apă bidistilată. Robinetul *N* se închide pentru întreruperea curgerii mercurului. Acest robinet trebuie să fie foarte bine etanș și uns cu vaselină de vacuum, altfel mercurul poate să curgă datorită presiunii mari a coloanei de mercur în tubul *T*₂. Prin efectuarea experimentului, toate șlifurile și robinetele (în afară de acelea în contact cu mercurul) se umezesc cu apă bidistilată în scopul reducerii cantității de oxigen din aer care ar putea pătrunde în celulă.

Pentru eliminarea transportului prin migrație al speciei care se reduce, se adaugă așa-numitul electrolit de fond sau fondul

electrolitic într-o concentrație suficient de mare (≈ 1 m). Ca electroliți de fond se folosesc săruri ale căror cationi se reduc la valori ridicate ale potențialelor catodice, iar dizolvarea mercurului în prezența anionului sării are loc la valori destul de ridicate ale potențialelor anodice. Alegerea fondului electrolitic determină domeniul potențialelor în care este posibilă determinarea analitică sau studiul cineticii reacției electrochimice. Cel mai frecvent în calitate de electroliți de fond se folosesc săruri ale metalelor alcaline și baze de tetraalchilamoniu.

Pentru efectuarea lucrărilor, urmează să se respecte următoarea succesiune a operațiilor:

a) pregătirea soluțiilor de studiat, luând toate măsurile referitoare la puritatea reactivilor și a apei utilizate;

b) spălarea corespunzătoare a tuturor detaliilor celulei polarografice, inițial cu apă, după care cu soluție concentrată caldă de H_2SO_4 de puritate analitică, apoi din nou cu apă și în final cu apă bidistilată;

c) asamblarea celulei și stabilirea înălțimii coloanei de mercur, astfel încât timpul de picurare cu apă bidistilată să fie de 6—7 s;

d) timp de 15 min se suflă hidrogen prin vasul lateral L și partea centrală a celulei A ;

e) se închide robinetul dintre părțile celulei A și L , în vasul L se introduce soluția de studiat și timp de o oră se suflă hidrogen pentru îndepărtarea oxigenului dizolvat;

f) sub presiunea hidrogenului soluția de studiat din vasul L se trece în partea centrală A și se completează cu soluția de analizat și partea stângă a cheii electrolitice. În partea dreaptă a acesteia se aspiră soluție saturată de KCl din vasul V . Soluția de studiat din celula A se suflă cu hidrogen timp de 10 min;

h) conectarea celulei la schema de măsurare astfel încât picătura de mercur să fie catod, iar electrodul auxiliar 2 (sau $2'$), anod;

g) folosindu-ne de schema de măsurare, se va înregistra curențul în funcție de potențial în domeniul ales de potențial.

După terminarea experimentului, soluția de studiat se scoate prin intermediul robinetului inferior al părții centrale a celulei, se dezassemblează celula, iar capilara după spălare cu apă se pune într-un pahar cu apă bidistilată. Coloana de mercur se aduce la înălțimea celui din rezervor și se închide robinetul, ca mercurul din capilară să nu curgă.

În cadrul acestui capitol se vor propune câteva lucrări în care studiul cineticii proceselor de electrod se bazează pe metoda polarografică; aparatura, modul de lucru și interpretarea datelor experimentale fiind deja expuse.

Tensiunea de descompunere și potențialul de descărcare

Electroliza unei soluții de electrolit nu are loc într-o măsură apreciabilă decât atunci când tensiunea aplicată celulei de electroliză depășește o anumită valoare minimă; tensiunea la care apar fenomenele vizibile și continue de electroliză se numește tensiune de descompunere electrolitică. Dacă prin celula de electroliză se trece un curent de tensiune foarte mică, electroliza nu poate avea loc un timp mai îndelungat, deoarece la electrozi se descarcă cantități foarte mici din produșii de descompunere electrolitică, se schimbă natura electrozilor și se formează un element galvanic a cărui t. e. m. este opusă tensiunii aplicate celulei de electroliză de la sursa de curent exterioară. Prin soluție trece un curent foarte slab, numit curent rezidual, care compensează pierderile de produși datorate procesului de difuzie. Mărind tensiunea, fenomenul se repetă, numai că valoarea curentului rezidual devine ceva mai mare. Când tensiunea aplicată atinge valoarea t. e. m. a elementului galvanic format prin acumularea produșilor de descompunere la electrozi, intensitatea crește brusc, electroliza se produce continuu, iar pe electrozi apar cantități vizibile ale produșilor de descompunere. Rezultă, așadar, că tensiunea de descompunere trebuie să fie cel puțin egală cu t. e. m. a elementului galvanic format și se calculează cu relația:

$$E = \varepsilon_a - \varepsilon_k$$

în care ε_a și ε_k sunt potențialele de descărcare ale anionului și, respectiv, cationului, acestea reprezentând potențialele minime pentru ca ionul să se descarce în mod vizibil și continuu. Când procesele de la electrozi sunt reversibile, potențialele de descărcare sunt egale sau foarte apropiate de valorile potențialelor de electrod; în cazul când procesele de la electrozi sunt ireversibile, potențialele de descărcare au valori diferite de ale potențialelor teoretice de electrod.

Valori exacte ale tensiunii de descompunere se obțin reprezentând grafic, pe baza datelor experimentale, variația intensității curentului care trece prin soluție în funcție de diferența de potențial aplicată (figura III.31).

Se observă că până la o valoare a tensiunii aplicate, intensitatea crește extrem de puțin, curba fiind aproape paralelă cu axa absciselor și foarte aproape de ea. Aceasta este porțiunea corespunzătoare curentului rezidual, când nu se observă fenomenul de electroliză. La un moment dat intensitatea crește brusc și rapid la variații foarte mici ale tensiunii; această creștere bruscă corespunde apariției la electrozi a produșilor de electroliză. Punctul format la intersecția celor două pante ale curbei tensiune—curent corespunde

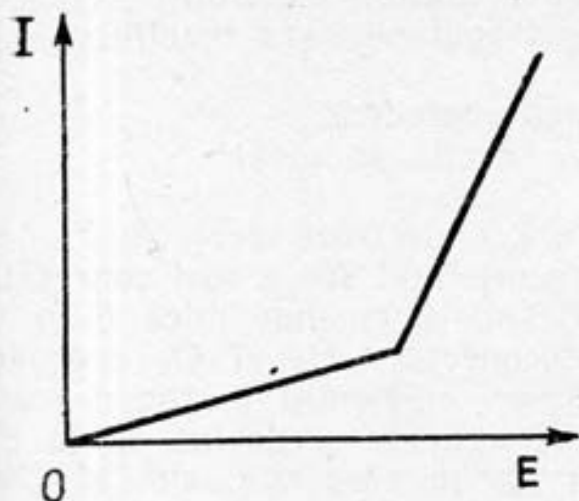


Fig. III.31. Curba tensiunii de descompunere

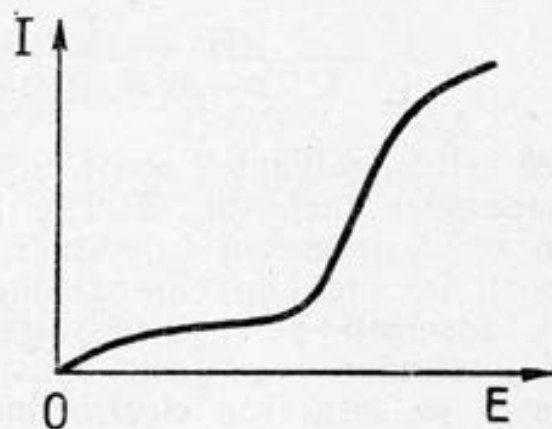


Fig. III.32. Curba de polarizare

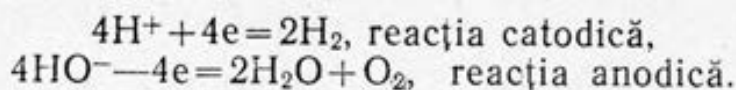
tensiunii de descompunere a soluției respective. Pentru un curent rezidual slab, acest punct apare foarte clar, în timp ce la un curent rezidual mai accentuat punctul este atenuat și curba se prezintă rotunjită; în acest caz se consideră ca punct corespunzător tensiunii de descompunere punctul de curbă maximă al curbei tensiune—curent.

Valorile potențialelor de descărcare ale cationilor, respectiv anionilor, se pot determina reprezentând grafic variația intensității curentului care trece prin celula de electroliză în funcție de potențialul catodului respectiv al anodului. Curba obținută este tocmai curba de polarizare și este prezentată în figura III.32. Se observă că o creștere rapidă și continuă a intensității este posibilă numai după ce electrodul a fost polarizat până la o valoare care depășește cu puțin potențialul de echilibru față de ionul care se depune la electrodul considerat.

Polarizarea electrodului se realizează prin aplicarea unei tensiuni de la o sursă exterioară de curent; în funcție de felul polarizării, pozitivă sau negativă, față de potențialul de echilibru, va avea loc dizolvarea metalului ($M - e \rightarrow M^+$) sau dispariția ionilor metalului din soluție ($M^+ + e \rightarrow M$).

Multe procese de electroliză sunt conduse în practică utilizând electrozi inerti. Luând ca exemplu electroliza soluției apoase de CuSO_4 cu electrozi inerti are loc numai atunci când se aplică din exterior o tensiune bine determinată. Pentru reducerea cationului, catodul trebuie să fie polarizat până la potențialul de echilibru al metalului ε_k , iar la anod va avea loc descărcarea ionilor HO^- ($4\text{HO}^- - 4e \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$), anodul fiind, de asemenea, polarizat până la atingerea potențialului de echilibru al electrodului de oxigen ε_a . Tocmai această tensiune minimă, la care este posibilă electroliza cu electrozi inerti, este tensiunea de descompunere, deci egală cu diferența potențialelor de echilibru ale reacțiilor anodică și catodică, egală cu t. e. m. a elementului galvanic format, în cazul dat: $\text{Cu} | \text{CuSO}_4 | \text{Pt}(\text{O}_2) |$.

La electroliza soluțiilor apoase ale multor electroliți (H_2SO_4 , KNO_3 , NaOH) are loc descompunerea apei pe baza reacțiilor:



Dacă celula galvanică constituită din doi electrozi inerți și o soluție apoasă a uneia din sărurile menționate mai sus a fost conectată la o sursă de curent exterioară, aplicând o tensiune mică E , la o intensitate mică de curent, după deconectare H_2 și O_2 degajați sunt adsorbiți pe platină, formându-se elementul hidrogen—oxigen, a cărui t. e. m. este opusă celei aplicate și devine egală cu aceasta la saturarea electrozilor cu H_2 și, respectiv, cu O_2 . Din acest motiv acul galvanometrului inițial deviază, iar apoi revine la zero. La creșterea tensiunii aplicate din nou se stabilește o stare staționară caracterizată de un grad de saturare mai ridicat și cu t. e. m. mai mare a elementului galvanic format, însă această creștere nu este nelimitată. Când tensiunea aplicată atinge valoarea de echilibru a t. e. m. a elementului galvanic format, adsorbția gazelor se întrerupe, ele părăsind electrozii (presiunea lor a devenit egală cu presiunea atmosferică), observându-se apariția bulelor de gaz. Curba $I=f(E)$ crește brusc, adică prin celulă începe trecerea curentului ($E > E_{\text{desc}}$). Tensiunea de descompunere a unor astfel de electroliți nu depinde de compoziția soluției, adică tensiunea de descompunere a apei nu depinde de pH-ul soluției, ceea ce se poate obține utilizând ecuația lui Nernst pentru potențialele electrozilor de hidrogen și oxigen. T. e. m. a unui astfel de element este de 1,23 V.

La descompunerea sărurilor metalelor alcaline și alcalino-pământoase ce conțin oxigen (NaNO_3 , Na_2SO_4), de asemenea, are loc descompunerea apei, dar tensiunea de descompunere a lor este mai mare decât în cazul acizilor și bazelor. Aceasta se explică prin aceea că în procesul de electroliză soluția din apropierea catodului se alcalinizează, iar în apropierea anodului se acidulează, adică a_{H^+} în apropierea electrodului de hidrogen scade, iar în apropierea electrodului de oxigen crește.

Experimental se va determina tensiunea de descompunere a următorilor electroliți: H_2SO_4 , NaOH și KNO_3 . Instalația de lucru care se va utiliza este prezentată în figura III.33. Se vor prepara soluții de concentrațiile recomandate de cadrul didactic, după care fiecare din soluție se introduce în celula de electroliză. Inițial prin celulă nu va trece curent electric, apoi se mărește tensiunea aplicată la electrozi din 0,2 în 0,2 V până la 1 V și apoi din 0,1 în 0,1 până la 2 V, notând valorile corespunzătoare ale intensității indicate pe miliampermetru. În același timp se măsoară la potențiometrul pentru fiecare valoare a intensității, t. e. m. a elementului format din catodul, respectiv anodul, celei de electroliză și electrodul de calomel saturat, calculându-se potențialul electrodului considerat.

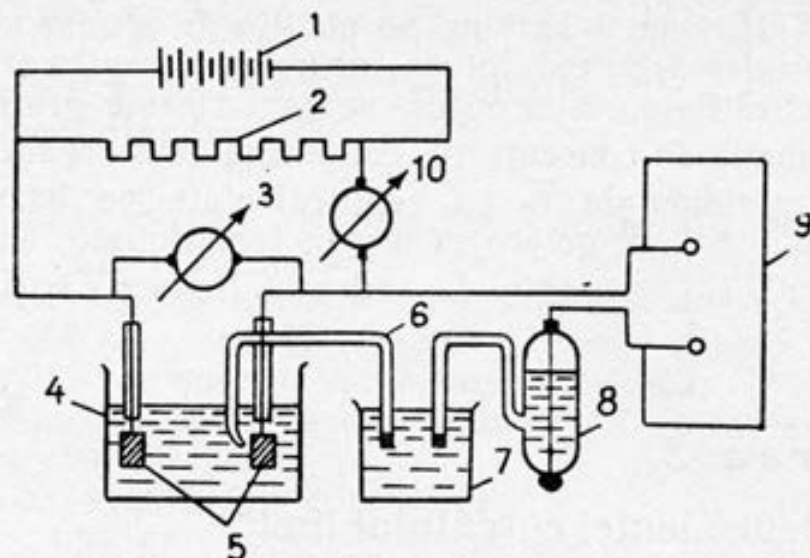


Fig. III.33. Schema instalației pentru determinarea tensiunii de descompunere și a potențialului de descărcare: 1 — sursă de curent continuu; 2 — reostat; 3 — voltmetru; 4 — celulă de electroliză; 5 — electrozi de nichel; 6 — punte electroli-tică; 7 — vas ce conține KCl; 8 — electrod de calomel saturat; 9 — potențiometru

Rezultatele se vor prezenta sub forma tabelului:

E, V	I, mA	E_{el}, V	ϵ_k	ϵ_a
--------	---------	-------------	--------------	--------------

Cu ajutorul datelor obținute:

— se reprezintă grafic variația tensiunii E în funcție de intensitate, din care se determină tensiunea de descompunere a electro-litului;

— se trasează curbele de polarizare, reprezentând variațiile potențialului catodic ϵ_k , respectiv anodic ϵ_a , în funcție de intensi-tate, și se determină potențialele de descărcare.

Deoarece punctul unghiular nu este prea clar când la electrod se degajă un gaz, se consideră ca punct al tensiunii de descompu-nere, respectiv al potențialului de descărcare, potențialul cores-pun-zător punctului de intersecție al tangențelor duse la cele două ra-muri ale curbei.

Lucrarea 2

Studiul dependenței curentului limită de difuzie de concentrația speciei ce se reduce

Se vor trasa curbele dependenței $\bar{I} = f(\epsilon)$ în soluție de KCl—1 m cu adaos de $PbCl_2$ de concentrații: $2,5 \cdot 10^{-4}$ m; 10^{-4} m; 10^{-3} m și soluții de Na_2SO_4 —0,5 m cu adaos de $CdSO_4$ de concentrații:

10^{-4} m; $2,5 \cdot 10^{-4}$ m; $5 \cdot 10^{-4}$ m. Se pot lua în studiu și alte sisteme.

După scăderea curentului de încărcare înregistrat în soluția cu fondul electrolic corespunzător, se construiește graficul dependenței \bar{I}_d în funcție de concentrația cationului ce se reduce, se compară valorile experimentale \bar{I}_d cu cele calculate pe baza ecuației lui Ilkovič. Se trasează polarograma în coordonate semilogaritmice, se determină $\epsilon_{1/2}$ și panta dependenței liniare $\epsilon = f\{\ln [(I_d - \bar{I})/\bar{I}]\}$.

Lucrarea 3

Studiul dependenței curentului limită de difuzie de înălțimea coloanei de mercur și timpul de viață al picăturii

Determinările se realizează în soluții de sulfat de sodiu de concentrație 0,5 m în care s-a adăugat sulfat de cadmiu și a cărui concentrație este $2,5 \cdot 10^{-4}$ m, sau în soluții de KCl—1 m în care s-a adăugat PbCl_2 a cărui concentrație este $2,5 \cdot 10^{-4}$ m.

La $\epsilon = \text{const}$, se construiește graficul dependenței \bar{I}_d de $h^{1/2}$ și $\ln \bar{I}_d$ în funcție de $\ln t$.

Lucrarea 4

Studiul cineticii descărcării ionului H_3O^+ pe electrodul picător de mercur

În această lucrare se va studia forma undei polarografice ireversibile. Curbele de polarizare se vor trasa pentru soluții de: 10^{-3} mHCl+1 mKCl sau $2 \cdot 10^{-3}$ mHCl+1 mKCl.

Se construiește polarograma în coordonate semilogaritmice, se determină $\epsilon_{1/2}$ și panta dependenței liniare ϵ în funcție de $\ln[(I_d - \bar{I})/\bar{I}]$.

Lucrarea 5

Influența structurii stratului dublu electric asupra vitezei de descărcare a ionilor H_3O^+

Se trasează curbele de polarizare în soluțiile de: 10^{-3} mHCl+ x mKCl, unde $x=1; 0,1; 0,01$.

Se determină $\epsilon_{1/2}$ pentru soluțiile studiate. Soluțiile de KCl pot fi înlocuite cu soluții de KBr.

Influența prezenței și absenței oxigenului asupra curbelor polarografice

a) Se vor trasa curbele de polarizare în soluții de KCl sau Na_2SO_4 , care se găsesc în contact cu aerul. Determinările se efectuează în soluții în care fondul electrolitic este 1 mKCl sau 0,5 m Na_2SO_4 , din care nu s-a eliminat oxigenul dizolvat din aer. Pe polarograme se vor observa două unde de aceeași înălțime, dar cu $\epsilon_{1/2}$ diferiți, care se referă la cele două stadii de reducere a oxigenului pe electrodul de mercur.

b) Se vor trasa curbele de polarizare în soluții 1 mKCl sau 0,5 m Na_2SO_4 , după ce o oră s-a trecut hidrogen prin instalație. Deci în acest caz se obțin curbele de polarizare pentru aceleași soluții de la punctul a), dar după eliminarea oxigenului din soluție. Menționăm că soluția se va introduce de la bun început în partea centrală A a celulei polarografice.

Se vor explica datele experimentale ale dependenței \bar{I} de ϵ .

III.4.6. Studiul cineticii electrochimice pe electrodul disc rotitor

În finalul acestui capitol se va prezenta foarte pe scurt o altă metodă de studiu al cineticii proceselor electrochimice, care constă în utilizarea electrodului în formă de disc rotitor, introdus în tehnica electrochimică de Levici. Electrocul în formă de disc rotitor este prezentat în figura III.34.

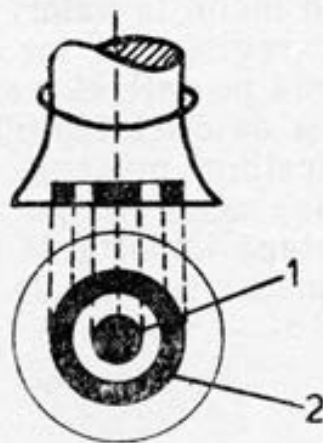


Fig. III.34. Electrodul în formă de disc rotitor: 1 — disc metalic; 2 — bloc din teflon; săgețile punctate indică fluxul lichidului produs de rotație

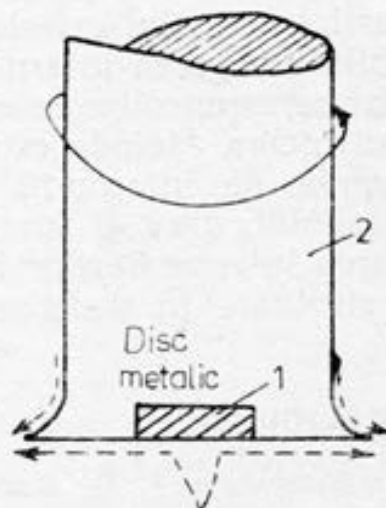


Fig. III.35. Schema ansamblului disc-inel rotitor: 1 — discul; 2 — inel rotitor

Metoda permite folosirea unui electrod solid pentru măsurători analoage celor efectuate cu electrodul picător de mercur și se reduce la folosirea unui disc de metal rotitor în jurul centrului său, având una din fețe expuse către soluție. Datorită rotirii, soluția este pusă în mișcare, scurgându-se pe suprafața discului. Agitarea soluției cu ajutorul electrodului disc rotitor mărește viteza acumulării reactantului la suprafața electrodului și de aceea, în comparație cu electrodul picător de mercur, electrodul disc rotitor posedă un avantaj foarte important și anume acela că, cu ajutorul lui se pot determina vitezele reacțiilor electrochimice mai rapide. În afară de aceasta, electrodul disc rotitor permite studiul cineticii reacțiilor electrochimice pe metale solide, ceea ce este de o însemnătate deosebită în rezolvarea multor probleme teoretice și practice ale electrochimiei.

Rezolvarea matematică a problemei difuziei convective prin metoda electrodului disc rotitor, conduce la următoarea expresie a densității curentului limită de difuzie:

$$i_d = 0,62nFD^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}c^0 \quad (\text{III.183})$$

unde: ω este viteza unghiulară a discului; ν — viscozitatea cinematică a soluției, celelalte mărimi din ecuație având semnificația cunoscută. În relația (III.183), coeficientul 0,62 corespunde dimensiunilor: $[i] = \text{A/m}^2$; $[D] = [\nu] = \text{m}^2/\text{s}$; $[c] = \text{mol/m}^3$ și $[\omega] = \text{rad/s}$. Din relație se observă că i_d este independentă de timp; pe lângă aceasta ea este foarte stabilă și poate fi ușor calculată. Cu electrodul disc rotitor se pot studia atât reacții catodice, cât și anodice, dacă metalul din care se confecționează este judicios ales.

O altă realizare a lui Frumkin și Levici o constituie ansamblul disc rotitor—inel concentric, fixate pe același suport inert de masă plastică, prezentat în figura III.35.

Dacă pe discul rotitor se desfășoară o reacție de electrod oarecare, eventualele specii intermediare adsorbite pe disc, vor fi proiectate parțial pe inelul exterior. Polarizând inelul la valori potrivite, este posibilă atragerea intermediarilor și înregistrarea lor sub formă de curent corespunzător reacției de electrod pe care ei o suferă pe electrodul inelar. Metoda este valoroasă și datorită faptului că permite obținerea de informații asupra radicalilor prezenți pe suprafața electrodului, dacă ei sunt parțial și slab adsorbiți pe aceasta. Identificarea intermediarilor constituie o etapă importantă în determinările efectuate în vederea elucidării mecanismului de reacție.

BIBLIOGRAFIE

1. Murgulescu I. G., Radovici O. M. Introducere în chimie fizică. Vol. IV. Electrochimia. București, 1986.
2. Oniciu L., Constantinescu E. Electrochimie și coroziune. București, 1982.
3. Oniciu L. Chimie fizică—Electrochimie. București, 1974.
4. Damaskin B. B., Petrii O. A. Electrochimia. M., 1987.
5. Bockris J. O. M., Reddy, A. K. N. Modern Electrochemistry: Vol. 1 și 2. London, 1970.

6. *Frumkin A. N., Damaskin B. B.* Modern Aspect of Electrochemistry. Vol. 3. London, 1964.
7. *Stokes R. H., Milles R.* Viscosity of Electrolytes and Related Properties, Oxford, 1965.
8. *Delahay P.* Double Layer and Electrode Kinetics, Interscience, New-York, 1965.
9. *Damaskin B. B.* Praktikum po elektrohimii. M., 1991.
10. *Bates R. G.* Techniques of Electrochemistry. Vol. 1: New-York, 1972.
11. *Mohilner D. M.* Electroanalytical Chemistry. Vol. 1. London, 1966.
12. *Rock P. A.* Electrochemical Cells, in Special Topics in Electrochemistry. Amsterdam, 1977.
13. *Facsco Gh.* Tehnologie electrochimică. București, 1969.
14. *Firoiu C.* Tehnologia proceselor electrochimice. București, 1983.
15. Praktikum po fiziceskoi himii / Pod red. N. K. Vorobiova. M., 1975.
16. Praktikum po fiziceskoi himii / Pod red. I. V. Kudreașova: M., 1986.

Capitolul IV.1

NOȚIUNI INTRODUCTIVE

IV.1.1. Obiectul chimiei coloidale.

Caracteristica generală a sistemelor disperse

Chimia coloidală este o ramură a chimiei care studiază proprietățile fizico-chimice și mecanice ale sistemelor disperse.

Sistemele disperse sunt constituite, cel puțin, din două faze: faza dispersată discontinuă, numită dispersoid, și faza dispersantă, continuă, numită mediu de dispersie.

Suprafața unității de volum (sau de masă) a fazei disperse se numește suprafață specifică. Ea se obține prin înmulțirea inversului celei mai mici dimensiuni liniare a particulei dispersoidului $1/a$ cu constanta de proporționalitate K dependentă de forma geometrică a particulei:

$$s = K \frac{1}{a} = KD$$

unde $D = \frac{1}{a}$, m^{-1} , se numește grad de dispersie.

În conformitate cu relația de definiție, suprafața specifică a fazei disperse, precum și suprafața de separație interfazică a sistemului dispers, numită interfață, cresc o dată cu mărirea gradului de dispersie.

Suprafața interfazică, având o valoare considerabilă, determină proprietățile esențiale ale sistemelor disperse. Prin urmare, sistemele disperse nu pot fi tratate fără fenomenele generale de suprafață, prin care se manifestă. Drept consecință, în sensul ei larg, chimia coloidală se definește ca fizico-chimia sistemelor disperse și a fenomenelor de suprafață.

Există diferite criterii după care se clasifică sistemele disperse. În funcție de dimensiunea liniară minimă a particulei fazei disperse (a), sistemele disperse pot fi împărțite în trei grupe: sisteme cu grad mic de dispersie (dispersii grosiere), sisteme cu dispersie coloidală și sisteme cu dispersie moleculară sau ionică, care re-

prezintă soluții reale. Ultimele se formează spontan în urma procesului de dizolvare și sunt termodinamic stabile.

Prima grupă de sisteme disperse eterogene și microeterogene (suspensii, spume, emulsii) cuprinde particule cu dimensiunile 10^{-7} — 10^{-4} m, care pot fi observate cu ochiul liber sau la microscopul obișnuit.

O poziție intermediară între dispersiile grosiere și cele moleculare ocupă dispersiile coloidale, ultramicroeterogene cu dimensiunile particulelor cuprinse între 10^{-7} — 10^{-9} m și care nu sunt vizibile la microscopul obișnuit, ci numai la ultramicroscop și microscopul electronic.

Chimia coloidală studiază sistemele disperse micro- și ultramicroeterogene. Sistemele cu dispersie moleculară sunt omogene și, prin urmare, pentru ele termenul de suprafață de separație își pierde sensul.

Clasificarea sistemelor disperse după starea de agregare a fazelor componente

Tipul sistemului după mediul de dispersie (în paranteze)	Faza dispersă	Interfața caracteristică sistemului coloidal	Denumirea sistemului și exemple
Liosoli (l)	Gazoasă	g — l	Emulsie gazoasă, spumă
	Lichidă	l — l	Emulsie lichidă (lapte, frișcă, creme)
	Solidă	s — l	Suspensii, soluții coloidale
Soli solizi (s)	Gazoasă	g — s	Aerogel, spumă solidă (bureți, piatră ponce, geluri uscate, sisteme capilare)
	Lichidă	l — s	Liogeluri (incluziuni minerale)
	Solidă	s — s	Sol solid (sticlă colorată, aliaje)
Aerosoli (g)	Lichidă	l — g	Aeroemulsie (ceață, nori)
	Solidă	s — g	Aerosuspensie (fum, praf)

Pornind de la cele trei stări de agregare ale fiecăreia din cele două faze care formează sistemul coloidal: gazoasă (g), lichidă (l) și solidă (s), sistemele disperse pot fi subîmpărțite în 8 clase.

Solii lichizi în care mediul de dispersie este apa se numesc hidrosoli, iar în care mediul de dispersie este un lichid organic se numesc organosoli.

Termenul «coloid» a fost introdus de către savantul englez Thomas Graham în 1861 pentru substanțele care nu difuzau prin membranele semipermeabile de tipul proteinelor, cleiului, amidonului și derivă de la denumirea grecească «colla», care înseamnă clei.

Th. Graham împarte substanțele în două clase: cristaloizi și coloizi, primele, ca săruri minerale, având capacitatea de a forma soluții reale, ale căror particule dispersate (moleculele și ionii), difuzează cu ușurință, străbat membranele semipermeabile și se pot separa ușor în cristale. În cazul coloizilor capacitatea de a cristaliza este mică, particulele dispersate difuzează încet, iar la evaporarea mediului de dispersie apare ceva asemănător cleiurilor.

În 1907 P. P. Weimarn a demonstrat universalitatea stării coloidale a substanțelor. Cercetările ulterioare au arătat posibilitatea de a obține nu numai coloizi tipici, ca albușul în formă de cristale, dar și mulți cristaloizi tipici, cum ar fi sarea de bucătărie, au fost obținuți în stare coloidală. În funcție de mediul de dispersie, una și aceeași substanță poate fi adusă în stare cristalină sau coloidală. De exemplu, săpunul dizolvat în alcool etilic formează o soluție reală, iar dizolvat în apă formează o soluție coloidală, pe când clorura de sodiu invers.

După modul de interacțiune dintre moleculele mediului de dispersie și particulele fazei disperse, sistemele coloidale au fost clasificate în liofile și liofobe (cuvintele grecești «lio» înseamnă dizolv, «fileo» — iubesc, «fobs» — frică).

Cercetările ulterioare au confirmat că solii liofili reprezintă soluții reale ale compușilor macromoleculari, adică sisteme omogene care pot fi obținute prin aducerea în contact a mediului de dispersie cu faza dispersă față de care are afinitate. Aceste sisteme sunt termodinamic stabile, spre deosebire de solii liofobi, care se caracterizează prin insolubilitatea fazei disperse în mediul de dispersie și sunt sisteme eterogene, instabile din punct de vedere termodinamic. Constituind soluțiile coloidale propriu-zise, solii liofobi se caracterizează prin independența geometrică a particulelor dispersoidului, fiind numite dispersii corpusculare incoerente cu grad înalt de dispersie. Sistemele caracterizate prin unirea particulelor dispersoidului, în urma unui proces de structurare, creează sisteme coloidale coerente și posedă o vastă suprafață interfazică.

Unitatea cinetică și structurală a soluțiilor coloidale liofobe nu este ionul sau molecula, ci un agregat alcătuit dintr-o aglomerare de molecule și ioni cu o organizare superioară numită micelă. Pornind de la faptul că particulele coloidale (sfere, ace, discuri, fibre etc.) pot avea forme deosebite, H. Staudinger consideră că e mai corect a caracteriza particulele dispersoidului prin numărul de atomi sau de molecule (circa 10^3 — 10^9) din care sunt constituite.

Soluțiile reale ale compușilor macromoleculari au proprietăți asemănătoare soluțiilor coloidale propriu-zise, macromolecula având dimensiuni apropiate miclei, din care cauză sunt studiate în cadrul chimiei coloidale. Aceste sisteme se caracterizează printr-o interacțiune puternică dintre moleculele mediului de dispersie și a fazei disperse, având drept consecință solvatarea intensă a macromoleculelor.

O categorie aparte alcătuiesc coloizii micelari de asociație (semicoloizii), care la concentrații mici formează soluții omogene, iar

la concentrații mari se caracterizează prin asocierea moleculelor în particule similare celor coloidale.

Pentru a clasa un sistem dispers în cadrul sistemelor coloidale, este necesară existența unei interfețe apreciabile între mediul de dispersie și faza dispersă și de o asemenea organizare a ei, încât componentele sistemului dispers să nu fie independente.

Moleculele stratului superficial al suprafeței de separație a componentelor se caracterizează prin proprietăți deosebite față de moleculele din interiorul fazelor. Prin urmare, sistemele coloidale includ, în afara celor două faze de bază, și a treia — faza superficială, care determină proprietățile caracteristice ale sistemului și, în special, stabilitatea lui.

Gradul de dispersie și suprafața interfazică cresc evident o dată cu trecerea de la sistemele grosier disperse la cele ultramicroeterogene tipice coloidale și ca urmare are loc creșterea energiei libere a sistemului. De aceea, din punct de vedere termodinamic, sistemele coloidale sunt instabile. În conformitate cu principiul II al termodinamicii, stabilitatea sistemului crește atunci când energia liberă tinde spre o valoare minimă. Această stare se poate realiza prin unirea spontană a particulelor dispersoidului în agregate mai mari, ceea ce duce la micșorarea suprafeței și energiei interfazice, neconferind însă stabilitate sistemului coloidal, care se va distruge în urma micșorării stabilității cinetice prin precipitarea fazei disperse. De aceea pentru micșorarea excesului de energie superficială la obținerea sistemului coloidal pe lângă faza dispersă și mediul de dispersie, se adaugă un al treilea component — stabilizatorul, care, adsorbindu-se pe suprafața particulelor dispersoidului, micșorează energia superficială liberă și împiedică contopirea lor.

Micelele, de regulă, au o structură și o compoziție variabilă nu numai din cauza compoziției polidisperse a sistemului coloidal, ci și din cauza că raportul stoechiometric dintre substanța dispersoidului și a stabilizatorului nu este strict determinat și deci sistemele coloidale sunt ireproductibile.

Soluțiile reale ale compuşilor macromoleculari reprezintă sisteme omogene termodinamic reversibile, care își păstrează stabilitatea agregativă într-un sistem bicomponent în absența stabilizatorului.

Sistemele coloidale se întâlnesc în cele mai variate ramuri ale industriei chimice și anume: în industria textilă, în industria hârtiei, a sticlei, a cauciucului, a coloranților, farmaceutică, fotografică, alimentară, a săpunului și detergenților etc. Știința despre coloizi are o largă aplicare în biologie, în agricultură și agrologia solului, geologie, în rezolvarea problemelor ecologice. În multe domenii de aplicare teoria chimiei coloidale a contribuit la elaborarea proceselor tehnologice și la perfecționarea lor.

Cunoașterea metodelor experimentale de cercetare a sistemelor coloidale este indispensabilă unei pregătiri temeinice a specialistului.

FIZICO-CHIMIA SUPRAFETELOR

IV.2.1. Fenomene superficiale generale

IV.2.1.1. Particularitățile suprafețelor de separație. Termodinamica stratului superficial

O caracteristică fizico-chimică de bază a sistemelor disperse este suprafața de separație interfazică, deoarece aici își au sediu forțele de interacțiune cu mediul ambiant, care determină proprietățile sistemelor coloidale. Atunci când raza particulelor fazei disperse a unui sistem coloidal constituie 10^{-8} — 10^{-9} m, aproximativ jumătate din numărul total de molecule sunt superficiale. Tocmai de aceea studiul proprietăților superficiale ocupă un loc central în chimia coloizilor.

Fenomenele de suprafață includ toate efectele legate de caracteristica fizică a moleculelor stratului superficial față de moleculele din interiorul fazei.

Moleculele din interiorul unui lichid, fiind înconjurate de un mediu izotrop, suferă atracții dirijate simetric în toate direcțiile, deci rezultanta forțelor de interacțiune pentru o moleculă din interiorul lichidului este nulă. Suprafața de separație dintre două faze este întotdeauna anizotropă, din care motiv rezultanta forțelor intermoleculare la limita lichid—gaz este orientată de la suprafață către interiorul lichidului și moleculele superficiale sunt atrase spre interior. De aici mai rezultă că orice suprafață de separație dintre faze tinde în mod spontan să se micșoreze, iar la extinderea suprafeței se cere consum de energie.

Lucrul mecanic utilizat la crearea unei unități de suprafață într-un proces izoterm—izobar și reversibil se numește tensiune superficială σ :

$$\sigma = W/s$$

Tensiunea superficială mai poate fi definită ca forța care tinde să micșoreze suprafața, acționând tangențial la suprafața de separație și perpendicular la unitatea de lungime a perimetrului lichidului. Conform definițiilor, tensiunea superficială în sistemul internațional de unități (SI) se va exprima în newtoni pe metri:

$$[\sigma] = \frac{[\text{energie}]}{[\text{suprafață}]} = \frac{[\text{forță}]}{[\text{lungime}]} = \frac{\text{J}}{\text{m}^2} = \frac{\text{N}}{\text{m}}$$

Tensiunea superficială este o forță moleculară bidimensională, care, ca și presiunea internă a lichidului, este manifestarea directă a coeziunii moleculare. De aici rezultă micșorarea tensiunii de vapor a lichidelor o dată cu creșterea tensiunii superficiale.

Tensiunea superficială poate fi definită și conform conceptului termodinamic prin intermediul funcțiilor termodinamice. La tratarea termodinamică a parametrilor energetici ai stratului superficial sunt utilizate 2 metode: a exceselor superficiale, elaborată de Gibbs, și cea a «stratului superficial cu grosime finită».

Pentru un sistem eterogen ideal format din fazele α și β energia internă U_{id} se va prezenta prin relația:

$$U_{id} = U_{\alpha} + U_{\beta}$$

Pentru sistemul real $U_r = U_{\alpha} + U_{\beta} + U_s$, unde U_{α} și U_{β} sunt energiile interne ale fazelor α și β ; U_s — excesul energiei interne a stratului superficial exprimat prin diferența ($U_r - U_{id}$).

Prin diferențe analoage putem nota excesul superficial referitor la celelalte funcții termodinamice: H , F , G , S , demonstrând valabilitatea ecuațiilor termodinamice pentru stratul superficial. Avantajul metodei exceselor superficiale constă în evitarea utilizării mărimii δ , care reprezintă grosimea stratului superficial (figura IV.1).

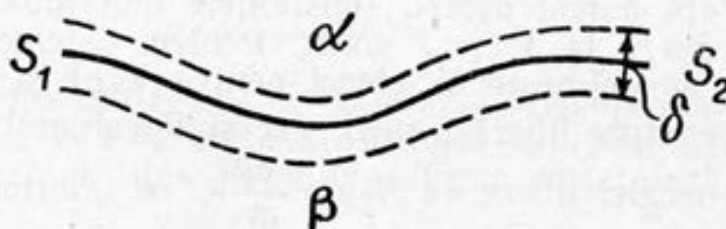


Fig. IV.1. Schema stratului superficial la limita de separație a fazelor α și β

În figura IV.1 S_1S_2 reprezintă granița de separație; iar δ este o mărime reală de ordin molecular determinată cu aproximație atât prin metode experimentale, cât și prin calcul.

Conform relației ambelor principii ale termodinamicii, pentru excesul energiei interioare a stratului superficial avem:

$$dU = TdS - pdV + \sigma ds + \sum \mu_i dn_i + \varphi dq \quad (IV.1)$$

unde: μ_i — potențialul chimic al componentului n_i ; φ — potențialul electric al suprafeței; q — sarcina suprafeței. Formula nu prevede variația tensiunii superficiale cu modificarea curburii suprafeței, care se ia în considerație în cazuri concrete. Excesul energiei superficiale obținut prin diferența $U_r - U_{id}$ este exprimat prin aceeași relație funcțională a parametrilor termodinamici redați de formulele fundamentale ale termodinamicii. Pentru o suprafață în afara câmpului electric, variațiile elementare ale energiei și entalpiei libere se vor exprima respectiv prin relațiile:

$$dF = -SdT - pdV + \sigma ds + \sum \mu_i dn_i \quad (IV.2)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sigma ds + \sum \mu_i dn_i \quad (IV.3)$$

de unde

$$\sigma = \left(\frac{\partial F}{\partial s} \right)_{T, V, n_i} = \left(\frac{\partial G}{\partial s} \right)_{T, p, n_i} \quad (\text{IV.4})$$

deci σ este derivata parțială a oricărui potențial termodinamic față de suprafață la menținerea constantă a parametrilor naturali corespunzători și a compoziției sistemului.

Potențialul termodinamic G al stratului superficial poate fi exprimat prin produsul dintre suprafață și potențialul termodinamic al unei unități de suprafață G_s : $G = G_s \cdot s$, de unde:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial s} \right)_{p, T} = \sigma = G_s \left(\frac{\partial s}{\partial s} \right) + s \left(\frac{\partial G_s}{\partial s} \right) = G_s + s \frac{\partial G_s}{\partial s} \quad (\text{IV.5})$$

Este evident că numai în cazul substanțelor individuale $\left(\frac{\partial G_s}{\partial s} \right) = 0$, deoarece pentru soluții variația suprafeței duce la variația compoziției stratului superficial și $\frac{\partial G_s}{\partial s} \neq 0$. Deci tensiunea su-

perficială este egală cu potențialul termodinamic al unei unități de suprafață numai pentru substanțele individuale: $\sigma = G_s$; la p și T const; $\sigma = F_s$ la V și T const. Pentru sisteme condensate $G_s = F_s$ și σ se definește de obicei pentru $V(p)$ și T const.

Fie F energia liberă a unei faze și V volumul acesteia. Densitatea ρ a energiei libere va fi $\rho = \frac{dF}{dV}$. În interiorul fazelor, valo-

rile densităților energiei libere sunt mărimi constante: ρ_α și, respectiv, ρ_β . Dar pe măsură ce ne apropiem de suprafața de separație, ρ_α și ρ_β cresc mereu, datorită apariției energiei libere de interacțiune a fazelor, care este maximă atunci când atingem suprafața geometrică de separație. Grosimea stratului superficial format prin contribuirea fazelor α și β va fi $\delta = h_1 + h_2$ (figura IV.2).

Notând prin N numărul de molecule din unitatea de volum a unei faze (fie α), mărimea $\Phi = \frac{d\rho}{dy} \frac{1}{N}$ va reprezenta derivata

densității energiei libere în raport cu distanța, exprimând valoarea forțelor intermoleculare necompensate ale unei molecule. Evident, în interiorul fazei $d\rho/dy = 0$, ($\Phi = 0$), deoarece rezultanta forțelor intermoleculare este nulă. Mărimea Φ când ne apropiem de suprafața de separație crește de-a lungul grosimii lui h_1 și deci excesul energiei libere pentru o moleculă din stratul superficial al fazei α va fi exprimat prin integrala:

$$\varphi = \int_{h_1}^0 \Phi dy = \bar{\Phi} h_1 \quad (\text{IV.6})$$

unde $\bar{\Phi}$ este valoarea medie a forțelor intermoleculare necompensate ce revine unei molecule din stratul superficial.

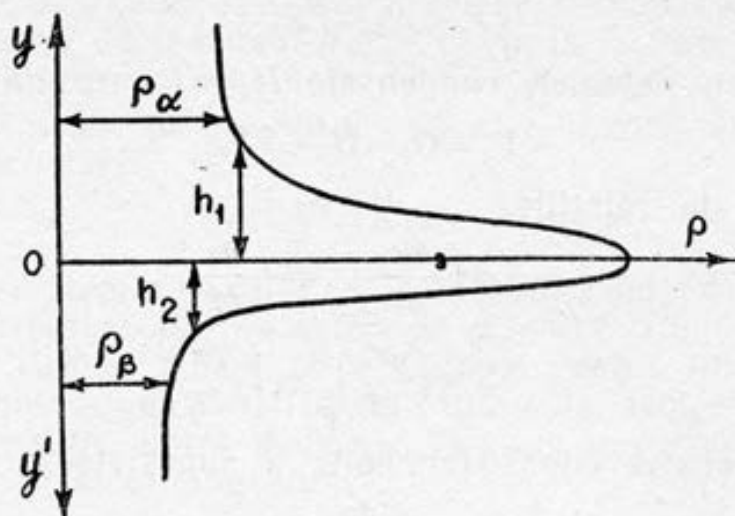


Fig. IV.2. Densitatea energiei libere la limita de separație a fazelor α și β

Notând prin N_s numărul de molecule pe o unitate de suprafață a fazei superficiale, conform definiției tensiunii superficiale vom avea

$$\sigma = \varphi N_s = \overline{\Phi} N_s h_1 \quad (\text{IV.7})$$

unde $\overline{\Phi} N_s$ este valoarea medie a forțelor intermoleculare necompensate pe unitatea de suprafață a stratului superficial, având dimensiunile presiunii și fiind numită presiune moleculară π :

$$\pi = \frac{\sigma}{h_1} = \frac{\overline{\Phi} N_s}{h_1}; \quad |\pi| = \frac{J}{m^3} = \frac{N}{m^2} \quad (\text{IV.8})$$

Pentru cazul suprafețelor plane, presiunea moleculară este identică cu presiunea internă, care pentru gazul ideal este nulă. Conform ecuației (IV.8), presiunea internă este proporțională tensiunii superficiale, caracterizându-se adecvat prin mărimea ei.

Suprafața lichidelor are întotdeauna aceeași structură, fiind omogenă. Tensiunea superficială la lichide caracterizează starea de echilibru: la modificarea suprafeței lichidului datorită mobilității moleculelor are loc reorientarea lor în stratul superficial și stabilirea stării de echilibru.

Corpurile solide au o coeziune mare și, respectiv, o tensiune superficială mare, deosebindu-se de cele lichide prin eterogenitatea suprafețelor. Din cauza rigidității lor, moleculele superficiale ale solidelor pot trece în stare de echilibru numai într-un timp îndelungat, iar suprafața solidelor se caracterizează, de obicei, printr-o stare tensionată. Din acest motiv pentru solide este mai potrivit de folosit termenul «energie superficială liberă», care are un rol considerabil în adsorbție, cataliză și în chimia coloizilor.

Scriind expresia energiei libere totale a sistemului real: $F_r = F_{id} + F_s$, vom obține aceeași formă matematică pentru excesul energiei libere F_s a stratului superficial ca și a sistemului real, referită la o unitate de suprafață:

$$F_s = U_s - TS_s \quad (\text{IV.9})$$

Intrucât pentru sistemele condensate $H_s = U_s$, rezultă:

$$F_s = G_s = U_s - TS_s \quad (\text{IV.10})$$

Ținând cont de relațiile:

$$-S = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_V$$

$$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_P$$

vom obține ecuația Gibbs-Helmholtz a suprafețelor:

$$\varepsilon = \sigma - T \frac{d\sigma}{dT} \quad (\text{IV.11})$$

sau

$$\varepsilon = \sigma + TS_s = \sigma + q_s \quad (\text{IV.12})$$

unde $\varepsilon = U_s$, iar S_s este entropia superficială.

Din ecuația Gibbs-Helmholtz reiese că energia internă specifică a stratului superficial reprezintă suma energiei libere specifice σ și căldurii de formare a unei unități de suprafață într-un proces reversibil la $T = \text{const}$. Pentru lichide pure q_s este o mărime pozitivă, deoarece la formarea unei unități de suprafață la $T = \text{const}$ se absoarbe căldură, deci $\varepsilon > \sigma$. ε este energia superficială totală, pe când tensiunea superficială σ reprezintă energia superficială liberă, q_s fiind energia superficială legată.

Din ecuația Gibbs-Helmholtz a suprafețelor reiese că pentru determinarea energiei totale a stratului superficial se cere să cunoaștem variația tensiunii superficiale cu temperatura. Datele experimentale indică micșorarea tensiunii superficiale a lichidelor pure o dată cu temperatura. Conform considerentelor teoretice pentru lichidele pure, $q_s > 0$, deci:

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S_s = -\frac{q_s}{T} < 0$$

și mărirea temperaturii conduce la micșorarea tensiunii superficiale.

Pentru majoritatea lichidelor pure neasociate într-un domeniu de temperatură îndepărtat de temperatura critică, dependența tensiunii superficiale de temperatură este liniară:

$$\sigma = \sigma_0 - \alpha(T - T_0) \quad (\text{IV.13})$$

unde σ este tensiunea superficială la temperatura T , iar σ_0 la T_0 , α — coeficientul unghiular al drepte, care are o valoare constantă egală cu $1 \cdot 10^{-4} \text{ J/m}^2 \cdot \text{K}$. Pentru majoritatea lichidelor nepolare coeficientul $d\sigma/dT$ este o mărime constantă și nu depinde sau foarte slab depinde de temperatură.

După cum a stabilit savantul maghiar Eötvös, caracterul liniar al dependenței σ de temperatură se respectă cu mai mare precizie dacă relația nu se raportează la σ , ci la produsul $\sigma V_M^{2/3}$, unde V_M este volumul molar, iar produsul respectiv se mai numește energie molară superficială:

$$\sigma V_M^{2/3} = K(T_c - T) \quad (\text{IV.14})$$

unde: T_c — temperatura critică; K — constanta lui Eötvös, care pentru lichide nepolare are valoarea de $2,1 \cdot 10^{-7}$ J/mol·K, fiind mai mică pentru lichide polare și mai mare pentru lichide cu masă moleculară mare, adică reflectând influența temperaturii asupra forțelor de atracție dintre molecule. O mare importanță are formula semiempirică a lui Sugden:

$$P = M\sigma^{1/4}/\Delta\rho$$

unde: P este o mărime numită parachor; M — masa moleculară a lichidului; $\Delta\rho$ — diferența densităților lichidului și vaporilor. La temperaturi nu prea înalte, densitatea vaporilor este atât de mică față de densitatea lichidului încât $\Delta\rho = \rho$, unde ρ este densitatea lichidului și parachorul se evaluează cu formula:

$$P = M\sigma^{1/4}/\rho \quad (\text{IV.15})$$

Parachorul, practic, nu depinde de temperatură. Influența temperaturii asupra σ se compensează cu influența temperaturii asupra densității. Parachorul poate fi privit ca volumul molar al lichidului cu corecția efectului de comprimare determinat de forțele intermoleculare. El are o mare importanță în chimia organică, lichidele organice fiind în cea mai mare parte nepolare. S-a demonstrat că parachorul se compune aditiv din valorile caracteristice atomilor și tipurilor de legătură din moleculă în mod analog cu refracțiile moleculare și se folosește la explicarea unor probleme de structură ale substanțelor organice.

În cazul lichidelor nepolare, energia superficială totală de asemenea nu depinde de temperatură, ceea ce poate fi demonstrat prin diferențierea în raport cu temperatura a ecuației Gibbs-Helmholtz:

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial T} = \frac{\partial \sigma}{\partial T} - \frac{\partial \sigma}{\partial T} - T \frac{\partial^2 \sigma}{\partial T^2} = 0 \quad (\text{IV.16})$$

Deoarece $\frac{\partial \sigma}{\partial T} = \text{const}$, $\sigma = f(T)$ fiind o funcție liniară, $\frac{\partial^2 \sigma}{\partial T^2} = 0$ și $\partial \epsilon / \partial T$ de asemenea este egală cu 0.

Fiind o mărime invariantă în raport cu temperatura într-un interval larg de temperaturi, energia superficială totală a fost numită de către Einstein caracteristică universală a suprafeței lichidului. Deoarece $\partial \epsilon / \partial T = 0$, iar $\frac{\partial \sigma}{\partial T} < 0$, conform ecuației Gibbs-Helmholtz, q_s — căldura latentă de formare a unei unități de suprafață TS_s — va crește o dată cu mărirea temperaturii. În apropierea

temperaturii critice, compoziția fazelor se egalează, iar excesele energetice superficiale devin nule ($\varepsilon=0$, $\sigma=0$, $q_s=0$). Independența mărimii ε în raport cu temperatura ne vorbește despre faptul că suprafața de separație nu se caracterizează printr-un exces de capacitate termică:

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right) = C_s = 0.$$

Deci mărirea mobilității moleculelor stratului superficial nu conferă noi grade de libertate moleculelor stratului superficial și entropia superficială, care este o mărime, practic, constantă, nu contribuie aproape cu nimic la căldura specifică a substanței. Compararea valorilor ε și q_s atestă că în mărirea energiei superficiale totale ε componenta entropică $q_s = TS_s$ constituie aproape o jumătate. Spre exemplu, la temperatura de 298 K pentru apă $\varepsilon = 118,1 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$, $\sigma = 71,95 \cdot 10^{-3} \text{ J/m}^2$, $q_s = 46,15 \cdot 10^{-3} \text{ J/m}^2$, iar pentru alcoolul etilic $\varepsilon = 46,4 \cdot 10^{-3} \text{ J/m}^2$, $\sigma = 22,03 \cdot 10^{-3} \text{ J/m}^2$, $q_s = 24,34 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$. Cunoașterea tensiunii superficiale a fazei condensate și a variației ei cu temperatura permite determinarea energiei superficiale totale a suprafeței de separație și prezintă o importanță fundamentală în chimia coloidală.

IV.2.1.2. Fenomene de umectare și de capilaritate

Umectarea este unul din cele mai răspândite fenomene spontane de suprafață care condiționează micșorarea tensiunii superficiale.

Prin umectare se înțelege fenomenul superficial care are loc la venirea în contact a unui lichid cu suprafața unui corp solid (sau a unui alt lichid) caracterizându-se prin contactul concomitent a 3 faze nemiscibile, dintre care una, de obicei, este aerul. Umectarea depinde de forțele ce se exercită între moleculele lichidului numite forțe de coeziune și forțele de atracție dintre moleculele lichidului și corpului solid, numite forțe de adeziune.

La așezarea unei picături pe o suprafață solidă apar suprafețe de separație (interfețe), care se caracterizează prin tensiunile interfazice σ_{sg} la limita solid—gaz, σ_{lg} la limita lichid—gaz și σ_{sl} la limita solid—lichid (figura IV.3). Tensiunile interfazice se ma-

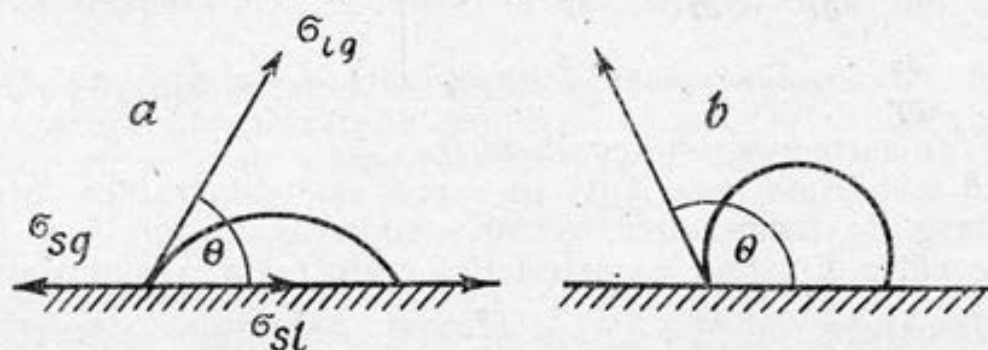


Fig. IV.3. Picătura de lichid pe o suprafață liofilă (a) și pe o suprafață liofobă (b)

nifestă ca forțe pe unitate de lungime a perimetrului de umectare, fiind orientate în direcția micșorării interfețelor respective. La stabilirea echilibrului dinamic, rezultanta acestor forțe trebuie să fie nulă deci:

$$\sigma_{sg} = \sigma_{sl} + \sigma_{lg} \cos \theta \quad (\text{IV.17})$$

unde $\sigma_{lg} \cos \theta$ este proiecția tensiunii interfazice σ_{lg} pe planul solidului.

Măsura umectării este dată de valoarea cosinusului unghiului de racord θ prin relația Young-Laplace:

$$B = \cos \theta = \frac{\sigma_{sg} - \sigma_{sl}}{\sigma_{lg}} \quad (\text{IV.18})$$

Pentru $0^\circ < \theta < 90^\circ$ ($1 > B > 0$) (figura 3, a) lichidul umectează suprafața solidă, iar pentru $90^\circ < \theta < 180^\circ$ ($0 > B > -1$) nu umectează.

Conform regulii «afinității chimice», mai bine umectează suprafața acel lichid care are o polaritate mai apropiată de polaritatea suprafeței solide, adică substanțele polare umectează suprafețe polare, iar cele nepolare — suprafețe nepolare. Însă deoarece umectarea depinde foarte mult de forțele de coeziune ale lichidului, lichidul cu coeziune mică (nepolar) poate umecta atât o suprafață nepolară, cât și o suprafață polară. De aceea, pentru caracterizarea suprafețelor solide Reh binder a introdus noțiunea de umectare selectivă. Dezlocuirea unui lichid polar (apa) de către un alt lichid nepolar (benzen, toluen) sau invers se numește umectare selectivă.

Dacă o suprafață solidă introdusă în benzen se umectează mai bine cu apă, atunci ea va fi hidrofilă și oleofobă, fenomen observat la: ghips, cuarț, corund, diamant, carbonați, sulfati, oxizi și hidroxizi ai metalelor. Și dacă la introducerea unei suprafețe solide în apă ea va fi dezlocuită cu benzen, suprafața va fi hidrofoabă și oleofilă ca la: grafit, parafină, sulf, sulfuri, grăsimi etc.

În urma adsorbției substanțelor organice bipolare tensioactive (care se va trata în continuare), se poate modifica capacitatea de umectare în dependență de modul de orientare a lor în stratul superficial. Când suprafața solidă este inițial hidrofilă, moleculele substanțelor bipolare, superficial active se vor adsorbi cu părțile lor polare spre suprafața solidă, conferindu-i proprietăți hidrofobe. Pe o suprafață hidrofoabă substanțele bipolare tensioactive se vor adsorbi, orientându-se cu grupele hidrofobe, nepolare spre suprafața solidă și cu cele hidrofile, polare spre exterior, hidrofilizând suprafața. Mărimea umectării este funcție de concentrația acestor substanțe în soluție. Curba care exprimă dependența $B = f(c)$ la $T = \text{const}$ se numește izotermă de umectare. În funcție de concentrația substanțelor bipolare, valoarea inițială B își poate schimba semnul trecând prin punctul de inversiune, pentru care $B = 0$.

Proprietatea suprafeței mai poate fi modificată în dependență de modul ei de preparare. Spre exemplu, dacă răcim parafina topită la aer, suprafața ei va fi hidrofoabă (moleculele se vor ori-

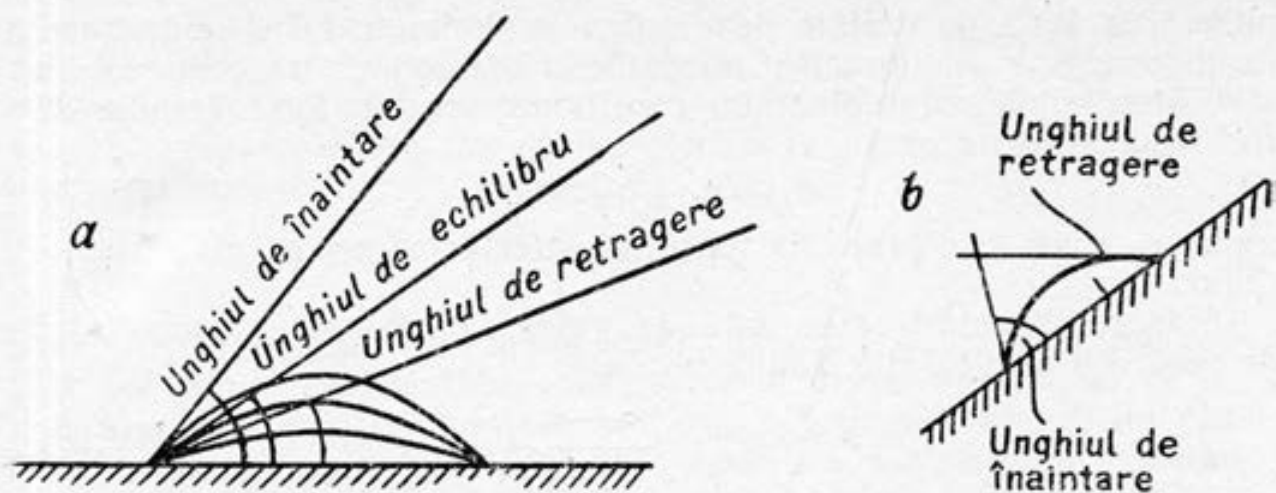


Fig. IV.4. Formarea unghiului de înaintare și retragere pe un plan orizontal (a) și pe un plan înclinat (b)

enta în stratul superficial cu partea nepolară spre exterior), la răcirea topiturii în apă suprafața va fi hidrofilă (moleculele se vor orienta cu partea polară spre exterior).

Unghiul de racord de echilibru se stabilește numai pe o suprafață pură, perfect plană. Impuritățile și rugozitățile suprafeței duc la variația unghiului de racord, producând fenomenul de histereză a umectării. Acest fenomen se observă atunci când la o picătură de lichid se adaugă sau se sustrage o cantitate mică a aceluiași lichid, (figura IV.4, a) sau la examinarea formei unei picături pe un plan înclinat: unghiul de înaintare întotdeauna e mai mare decât unghiul de retragere (figura IV.4, a, b).

Umectarea își găsește aplicare în industria textilă, la spălarea și impermeabilizarea țesăturilor, la prelucrarea mecanică a unor corpuri solide, la concentrarea minereurilor prin flotație etc.

După cum s-a menționat mai sus, forțele de coeziune ale lichidului împiedică împrăștierea lui pe suprafața solidului. Atunci când energia de adeziune E_a este mai mare decât energia de coeziune E_c , are loc împrăștierea lichidului, fenomen numit etalare. Atât umectarea, cât și etalarea sunt procese spontane și se caracterizează prin micșorarea entalpiei libere ($\Delta G < 0$). În urma procesului de etalare, dispare interfața solid—gaz și apar interfețele solid—lichid, lichid—gaz:

$$\Delta G = -\Delta s \cdot \sigma_{sg} + \Delta s \cdot \sigma_{sl} + \Delta s \cdot \sigma_{lg} < 0. \quad (\text{IV.19})$$

Pentru o unitate de suprafață vom avea:

$$-\sigma_{sg} + \sigma_{sl} + \sigma_{lg} < 0 \quad (\text{IV.20})$$

de unde inegalitatea:

$$\sigma_{sg} > \sigma_{sl} + \sigma_{lg} \quad (\text{IV.21})$$

va exprima condiția de etalare. Deoarece determinarea tensiunii

superficiale σ_{sg} și σ_{sl} este dificilă, e mai comod de a caracteriza procesul de etalare prin mărimile energiilor de coeziune și adeziune. Energia de coeziune E_c se măsoară prin lucrul necesar pentru secționarea unei faze omogene: $E_c = 2\sigma_{lg}$, iar cea de adeziune a interfeței care separă două faze:

$$\begin{aligned} E_a &= \sigma_{sg} + \sigma_{lg} - \sigma_{sl} = \\ &= \sigma_{lg} (1 + \cos \theta) \end{aligned} \quad (\text{IV.22})$$

procesele fiind efectuate în mod izoterm și reversibil referitor la o unitate de suprafață. Diferența $E_a - E_c$ se numește coeficient de etalare, determinarea căruia poate fi făcută cunoscând σ_{lg} și $\cos \theta$:

$$f = \sigma_{sg} - \sigma_{lg} - \sigma_{sl} = \sigma_{lg} (\cos \theta - 1) \quad (\text{IV.23})$$

Etalarea are loc pentru $f > 0$.

Valoarea coeficientului de etalare este cu atât mai mare, cu cât mai mare este tensiunea superficială σ_{sg} a suprafeței și mai mică tensiunea superficială a lichidului σ_{lg} . Etalarea spontană a lichidului cu o tensiune superficială mică pe o suprafață cu o tensiune superficială mare poartă numirea de efectul Marangoni. Substanțele organice se etalează ușor pe suprafața apei. De regulă, lichidul cu tensiune superficială mică formează un strat monomolecular pe suprafața lichidului cu tensiune superficială mare. Primul fiind luat în surplus, la suprafață, se formează o peliculă polimoleculară. Impuritățile micșorează tensiunea superficială a suprafeței, împiedicând procesul de etalare. Spre exemplu, apa nu se etalează pe suprafața mercurului impur și deci existența fenomenului de etalare servește în cazul dat drept criteriu de puritate a mercurului.

Efectul Marangoni joacă un rol important în procesele de transfer de masă (extracție, adsorbție) și de stabilizare a peliculelor.

Când lichidul 1 se etalează pe suprafața lichidului 2, coeficientul de etalare inițial pozitiv la saturarea reciprocă a lichidelor se micșorează până la zero. Micșorarea coeficientului de etalare până la zero stă la baza formulării regulii empirice a lui G. N. Antonov:

$$\begin{aligned} \sigma_{1,g} - \sigma_{1,1_2} - \sigma_{1,g} &= 0 \\ \sigma_{1,g} - \sigma_{1,g} &= \sigma_{1,1_2} \end{aligned} \quad (\text{IV.24})$$

unde: $\sigma_{1,1_2}$ — tensiunea superficială la limita de separație lichid—lichid; $\sigma_{1,g}$ și $\sigma_{1,g}$ —, respectiv, tensiunile superficiale ale lichidelor 1 și 2 reciproc saturate la graniță cu aerul. Regula lui G. N. Antonov se formulează în modul următor: tensiunea superficială la granița de separație dintre două lichide nemiscibile este egală cu diferența tensiunilor superficiale la granița cu aerul ale celor două lichide saturate reciproc. Regula lui G. N. Antonov nu se respectă pentru lichidele care nu se etalează și pentru care coeficientul de etalare este negativ. La venirea în contact a două lichide nemiscibile prin difuzie reciprocă la granița de separație se va forma un

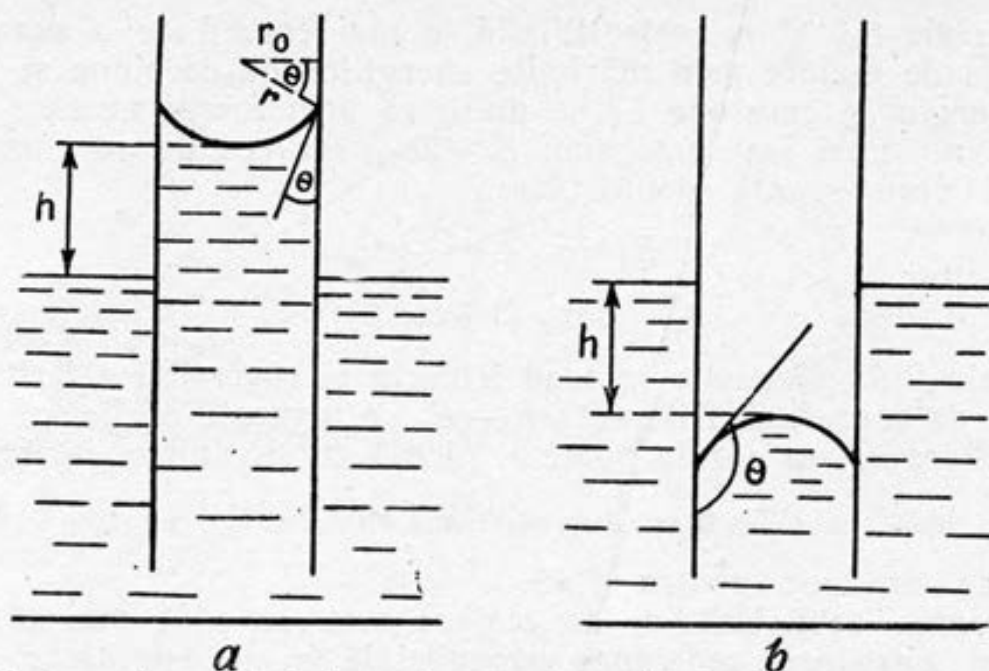


Fig. IV.5. Ascensiune (a) și descensiune capilară (b)

strat de adsorbție. Timpul de stabilire a echilibrului este, de obicei, lung și pentru unele lichide poate ajunge la zile și chiar săptămâni.

Fenomenul de umectare cauzează curbarea suprafeței libere a lichidului. Atunci când peretele vasului este liofil, lichidul formează cu peretele vasului un menisc concav și unghiul de racord măsurat prin interiorul lichidului este ascuțit ($\theta < 90^\circ$) (figura IV.5,a). În schimb, cu peretele liofob al vasului lichidul formează un menisc convex și unghiul de racord măsurat prin interiorul lichidului este obtuz ($\theta > 90^\circ$) (figura IV.5,b). În consecință, în tuburile capilare suprafața curbată exercită asupra lichidului situat sub suprafața convexă o presiune suplimentară pozitivă, iar asupra lichidului situat sub suprafața concavă o presiune suplimentară negativă, față de presiunea pe care o suportă lichidul cu suprafață plană. Această presiune suplimentară este egală cu diferența dintre presiunile fazelor care vin în contact cu suprafața curbată și se numește presiune capilară p_c . Conform relației lui Laplace, presiunea capilară este direct proporțională cu tensiunea superficială și invers proporțională cu raza de curbură:

$$p_c = \pm \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (\text{IV.25})$$

unde r_1 și r_2 sunt razele principale de curbură. Pentru suprafețele plane $r = \infty$ și $p_c = 0$, iar pentru suprafețele sferice $r_1 = r_2 = r$ și p_c va avea o valoare maximă:

$$p_{c\max} = \pm \frac{2\sigma}{r} \quad (\text{IV.26})$$

Presiunea capilară cauzată de curbura suprafeței nu poate fi iden-

tificată cu forțele moleculare superficiale care acționează tangențial la suprafață. Fiind orientată perpendicular la suprafață, presiunea capilară nu modifică tensiunea superficială a lichidului. Însă studiul proprietăților termodinamice ale sistemelor cu grad înalt de dispersie a arătat existența unei dependențe vădite a tensiunii superficiale de raza curburii atunci când valoarea ei se apropie de grosimea stratului superficial. Această dependență este redată cu aproximație prin relația:

$$\sigma/\sigma_d = 1 + 2l_0/r \quad (\text{IV.27})$$

unde: σ_d — tensiunea superficială pentru suprafața cu raza curburii r ; σ — tensiunea superficială a lichidului cu suprafață plană; l_0 — grosimea stratului superficial și are o deosebită importanță în tratarea materiei cu privire la apariția germenilor de cristalizare a fazei noi într-un mediu omogen.

Dacă într-un lichid vom introduce o capilară care se umectează (a) și alta care nu se umectează (b) (figura IV.5), lichidul se va urca în primul tub capilar și se va coborî în tubul al doilea. În cazul capilarei liofile (a), va avea loc ascensiunea capilară și presiunea capilară negativă se va echilibra cu presiunea hidrostatică a lichidului:

$$p_c = h(\rho_1 - \rho_2)g = \frac{2\sigma}{r} \quad (\text{IV.28})$$

unde: h — înălțimea lichidului din tubul capilar; ρ_1 — densitatea lichidului; ρ_2 — densitatea fazei gazoase; g — accelerarea gravitațională.

În cazul capilarei liofobe (b), datorită presiunii capilare pozitive a lichidului, are loc descensiunea capilară. Pentru a găsi relația dintre înălțimea ascensiunii capilare h și umectare, vom exprima raza curburii meniscului r prin unghiul de racord θ și raza tubului capilar $r_0 = r \cos \theta$ (figura IV.5, a). Înlocuind raza curburii în ecuația (IV.28), obținem relația lui Jurin:

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{r_0(\rho_1 - \rho_2)g} \quad (\text{IV.29})$$

La umectarea totală $\cos \theta = 1$, iar raza curburii meniscului va fi egală cu raza tubului capilar și deci revenim la formula:

$$h = \frac{2\sigma}{r_0(\rho_1 - \rho_2)g} \quad (\text{IV.30})$$

Măsurarea înălțimii ascensiunii capilare stă la baza metodei experimentale de determinare a tensiunii superficiale.

Corpurile poroase hidrofile (ca hârtia, solul) îmbibă apa ușor în urma ascensiunii ei în capilarele acestora.

Presiunea capilară pozitivă a lichidului cu o suprafață convexă duce la mărirea potențialului chimic al lichidului și, respectiv, la mărirea tensiunii vaporilor deasupra suprafeței convexe față de

tensiunea vaporilor lichidului cu suprafață plană. Lichidul cu o suprafață concavă (cu presiune capilară negativă) are, invers, o tensiune de vaporii mai mică decât aceea a lichidului cu suprafață plană. Dependența tensiunii vaporilor de raza de curbură a suprafeței este redată de legea lui Thomson (Kelvin):

$$\ln \frac{p_d}{p_0} = \pm \frac{M}{RT(\rho_1 - \rho_2)} \frac{2\sigma}{r} \quad (\text{IV.31})$$

unde: p_d , p_0 — tensiunile de vaporii ale lichidului deasupra suprafeței curbate, respectiv deasupra suprafeței plane; M — masa molară a lichidului; r , R , T , ρ_1 , ρ_2 au semnificațiile cunoscute. Semnul «+» se referă la suprafețe convexe, pentru care $p_d > p_0$, iar semnul «-», la suprafețe concave, pentru care $p_d < p_0$.

Ecuția Thomson nu se aplică numai pentru echilibrul lichid—vapori saturați, ci și pentru echilibrul lichid—lichid, solid—lichid sub forma:

$$\ln \frac{C_d}{C_0} = \pm \frac{M2\sigma}{RT(\rho_1 - \rho_2)r} \quad (\text{IV.32})$$

unde: C_d este solubilitatea particulelor fazei disperse lichide sau solide cu raza de curbură r ; C_0 — solubilitatea fazei disperse cu o suprafață plană; σ — tensiunea interfazică; ρ_1 și ρ_2 — densitățile fazelor respective.

Din ecuația lui Thomson rezultă că la o temperatură constantă tensiunea de vaporii este mai mare pentru picăturile mici și, drept consecință, lichidul distilează spontan izoterm de pe suprafața picăturilor mici, condensându-se pe cele mari, proces numit distilare izotermă. În mod analog se va micșora gradul de dispersie și în sistemele solid—lichid, particulele mici cu solubilitate mărită micșorându-se și dispărând prin creșterea celor mai mari, fenomen numit recristalizare izotermă.

Ecuția Thomson duce la concluzii inverse celor anterioare pentru sistemele capilare liofile cu menisc concav. Tensiunea vaporilor lichidului deasupra meniscului concav p_d este mai mică decât tensiunea vaporilor lichidului deasupra suprafeței plane p_0 la una și aceeași temperatură, de unde rezultă condensarea spontană a vaporilor (saturați referitor la suprafața plană și suprasaturați referitor la suprafața concavă) în capilare, fenomen numit condensare capilară.

Fenomenele de distilare și recristalizare izotermă conduc la micșorarea spontană a suprafeței de separație dintre faze și a energiei libere a sistemului, determinând instabilitatea termodinamică a sistemelor disperse.

IV.2.1.3. Metode de măsurare a tensiunii superficiale

Pentru determinarea tensiunii superficiale la limita de separare lichid—gaz, lichid—lichid, se folosesc metodele statice, semistatice și dinamice.

Utilizarea metodelor statice (metoda ascensiunii capilare) permite determinarea valorilor de echilibru ale tensiunii superficiale a lichidelor în stare de imobilitate.

Metodele semistatice (metoda presiunii maxime a bulelor de gaz sau a picăturilor, metoda stalagmometrică, metoda desprinderii inelului) se aplică pentru determinarea valorilor de echilibru ale tensiunii superficiale a suprafețelor de separare, care apar în timpul măsurărilor cu o viteză mai mică decât viteza stabilirii echilibrului la suprafața de separație. Metodele dinamice de determinare a tensiunii superficiale (metoda vibrațiilor jetului de lichid și a undelor superficiale) se bazează pe studierea acțiunilor mecanice ce cauzează comprimarea și extinderea lichidului. Tensiunea superficială determinată prin metodele dinamice nu caracterizează starea de echilibru, iar valorile dinamice ale tensiunii superficiale nu coincid cu valorile statice îndeosebi la soluțiile în care la formarea rapidă a suprafeței noi nu se stabilește echilibrul dintre substanța tensioactivă în interiorul lichidului și în stratul superficial.

Vom analiza trei metode frecvent utilizate pentru măsurarea tensiunii superficiale.

a) Metoda ascensiunii capilare

La baza metodei ascensiunii capilare stă formula lui Jurin (IV.29):

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{r_0 (\rho_1 - \rho_2) g}$$

care, atunci când umectarea este totală ($\cos \theta = 1$) și densitatea fazei gazoase se neglijează, devine:

$$h = \frac{2\sigma}{r_0 \rho g}$$

unde: h — ascensiunea capilară; σ — tensiunea superficială a lichidului; ρ — densitatea lichidului; r_0 — raza capilarei; g — accelerația gravitațională.

Pentru determinări mai puțin precise se preferă metoda relativă de evaluare a tensiunii superficiale. Prin măsurarea ascensiunii capilare cu unul și același tub capilar, pentru două lichide dintre care unul este lichidul standard, de obicei apa, vom obține formula de calcul a tensiunii superficiale σ a lichidului cercetat:

$$\sigma = \sigma_0 \frac{h\rho}{h_0\rho_0} \quad (\text{IV.33})$$

unde indicele 0 se referă la lichidul standard.

Măsurările ascensiunii superficiale se fac cu ajutorul unui tub de sticlă în formă de U (figura IV.6), care are una din ramuri 1 suficient de largă, cu diametrul de 3—3,5 cm, iar cealaltă reprezintă

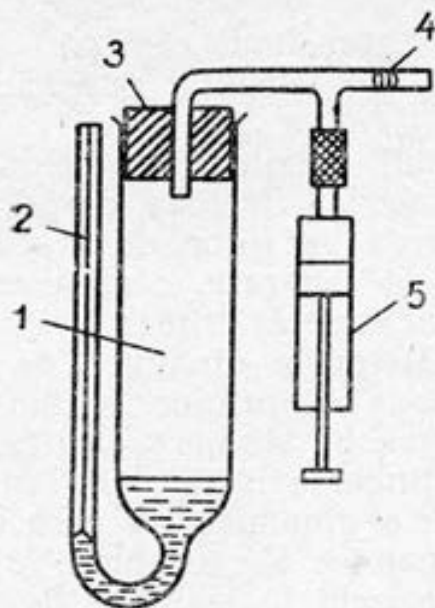


Fig. IV.6. Schema instalației pentru măsurarea tensiunii superficiale prin metoda ascensiunii capilare

un tub capilar gradat 2 cu diametrul de 0,1—0,2 mm. Pentru a condiționa umectarea completă, tubul în prealabil se spală cu amestec cromic cald, se clătește cu apă distilată și se usucă.

Poziția aparatului trebuie să fie verticală, astfel încât lichidul din tubul 1 să aibă suprafața plană.

În ramura largă 1, cu o pipetă, se introduce lichidul, după care aceasta se astupă cu un dop de cauciuc 3, prin care trece un tub de sticlă unit cu o seringă 5, și un robinet 4. Robinetul se închide și cu ajutorul seringii se mărește presiunea în interiorul sistemului, ceea ce cauzează ridicarea lichidului în tubul capilar. Operația se repetă pentru eliminarea completă a aerului adsorbit pe pereții capilarei și înlesnirea umectării. La deschiderea robinetului, meniscul lichidului în capilară se va coborî până la înălțimea de echilibru. Cu ajutorul catetometrului, se înregistrează poziția marginii meniscului în tubul capilar și a suprafeței plane a lichidului în ramura largă 1. Diferența dintre aceste poziții va constitui înălțimea ascensiunii capilare h . Măsurările se repetă de 3—4 ori pentru lichidul standard și cel cercetat. Nivelele lichidului pot fi citite direct pe scara capilarei gradate, atunci când micșorarea exactității determinărilor tensiunii superficiale este admisibilă.

Pentru determinări precise este necesar a cunoaște unghiul de racord și raza capilarei. Pentru evitarea măsurării unghiului de racord, se recomandă întrebuintarea substanțelor liofile și îndeplinirea strictă a condițiilor de lucru, care contribuie la umectarea completă. Aplicarea formulei de calcul

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{r_0 (\rho_1 - \rho_2) g}$$

necesită efectuarea experienței în vid și determinarea cu precizie a mărimii h . Utilizând catetometrul, se înregistrează poziția fundului meniscului și a marginii lui la atingerea cu peretele capila-

rei. La fel se înregistrează poziția suprafeței plane a lichidului din tubul larg. Se determină diferența dintre pozițiile fundului meniscului și a suprafeței plane h_0 și dintre pozițiile fundului meniscului și marginea lui Δh . Ascensiunea capilară h se va calcula cu formula:

$$h = h_0 + \frac{\Delta h}{3} \quad (\text{IV.34})$$

Densitatea lichidului se determină cu picnometrul, iar valoarea tensiunii vaporilor se ia din tabele. Raza capilarei se deduce din măsurările experimentale pentru un lichid cu tensiune superficială cunoscută, folosind formula (IV.30). Cunoscând raza capilarei și $\cos \theta$, se calculează tensiunea superficială a lichidului cercetat, aplicând formula (IV.29).

Dacă temperatura experienței se menține constantă, în condiții corecte de lucru, metoda ascensiunii capilare permite determinarea tensiunii superficiale cu o precizie de 10^{-5} J/m^2 . Fiind o metodă statică, metoda ascensiunii capilare este considerată drept cea mai precisă metodă de determinare a tensiunii superficiale pentru lichidele pure.

b) Metoda presiunii maxime a bulelor de gaz sau a picăturilor

Sub acțiunea unei presiuni suplimentare, prin vârful unui tub capilar, cufundat în lichid, vor ieși bule de aer. Formarea bulei are loc prin curbarea suprafeței de separare între gaz și lichid. Forma meniscului în procesul creșterii bulei se modifică (figura IV.7).

La înaintarea aerului în tubul capilar, meniscul își păstrează

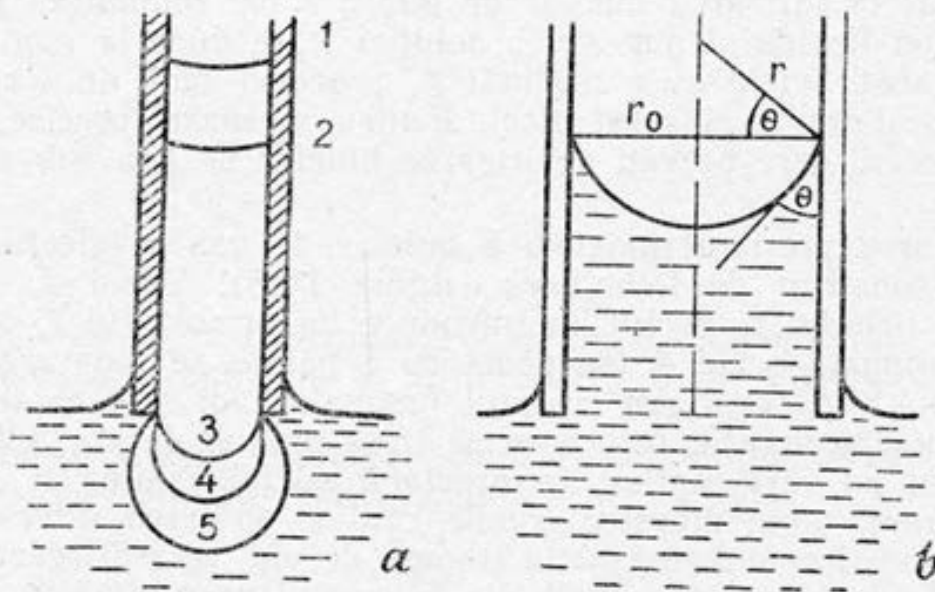


Fig. IV.7. Modificarea curburii meniscului în procesul formării bulelor și desprinderii lor de la vârful tubului capilar

curbura $\frac{1}{r}$ constantă conform formulei $r_0 = r \cdot \cos \theta$ (figura IV.7, a (1, 2); b). În continuare curbura crește până când meniscul va avea forma semisferei (figura IV.7, a (3), $\cos \theta = 1$, $r_0 = r$) apoi începe din nou să se micșoreze (figura IV.7, a (4, 5)).

Deoarece suprafața meniscului este concavă, pentru suflarea bulei va fi necesară exercitarea unei presiuni exterioare p egale, conform formulei lui Laplace, cu presiunea capilară maximă $\frac{2\sigma}{r_0}$

pentru poziția 3 din figura IV.7 plus presiunea hidrostatică a lichidului egală cu: $H(\rho_1 - \rho_2)g$, unde: H — adâncimea de imersiune a vârfului capilar în lichidul cercetat la limita de separare lichid—gaz; ρ_1 — densitatea lichidului cercetat; ρ_2 — densitatea fazei gazoase ($\rho_1 \gg \rho_2$), g — accelerația gravitațională.

Deci

$$p = \frac{2\sigma}{r_0} + H(\rho_1 - \rho_2)g = \frac{2\sigma}{r_0} + H\rho_1 g \quad (IV.35)$$

Dacă vârful capilarei nu este cufundat în lichid, ci numai atinge suprafața lui ($H \approx 0$), presiunea hidrostatică poate fi neglijată, iar

$$p = \frac{2\sigma}{r_0} \quad (IV.26)$$

Formula (IV.26) este valabilă numai atunci când formarea bulelor este un proces încetinit (aproximativ 1—2 bule de gaz în 1 min), deoarece numai în acest caz rezistența dinamică a lichidului va tinde spre zero, iar presiunea în toate punctele fazei gazoase va fi aceeași, respectându-se condițiile de echilibru.

Intrucât la formarea bulelor de gaz are loc reînnoirea parțială a suprafeței lichidului pur sau a soluției, care duce la modificarea tensiunii superficiale și a mărimii p , procesul lent de formare a bulelor va diminua și acest efect. Pentru măsurări precise, se introduc corecții care prevăd deformarea bulelor de gaz sub acțiunea lichidului.

Măsurarea presiunii maxime a bulelor de gaz se efectuează în aparatul construit de Rehinder (figura IV.8). Vasul 1, în care se toarnă lichidul respectiv, se introduce în termostatul 2, se unește cu o trompă de vid 4 (se poate cu o pâlnie de separare) și cu manometrul vertical 3 sau cu unul înclinat. Apoi se închide cu un dop de cauciuc umezit, prin care se trece un tub de sticlă 5, ce se termină cu un vârf capilar. În prealabil vârful capilar se purifică prin aspirarea unui amestec cromatic cald și spălarea ulterioară cu apă distilată. Punând în funcție trompa de vid, se realizează o astfel de diferență între presiunea din interiorul vasului și cea atmosferică, încât prin vârful capilar cufundat în lichid la o adâncime de 1 mm ies bule de aer. Viteza de ieșire a bulelor se reglează cu robinetul pâlniei de separare, astfel încât timpul de formare a fie-

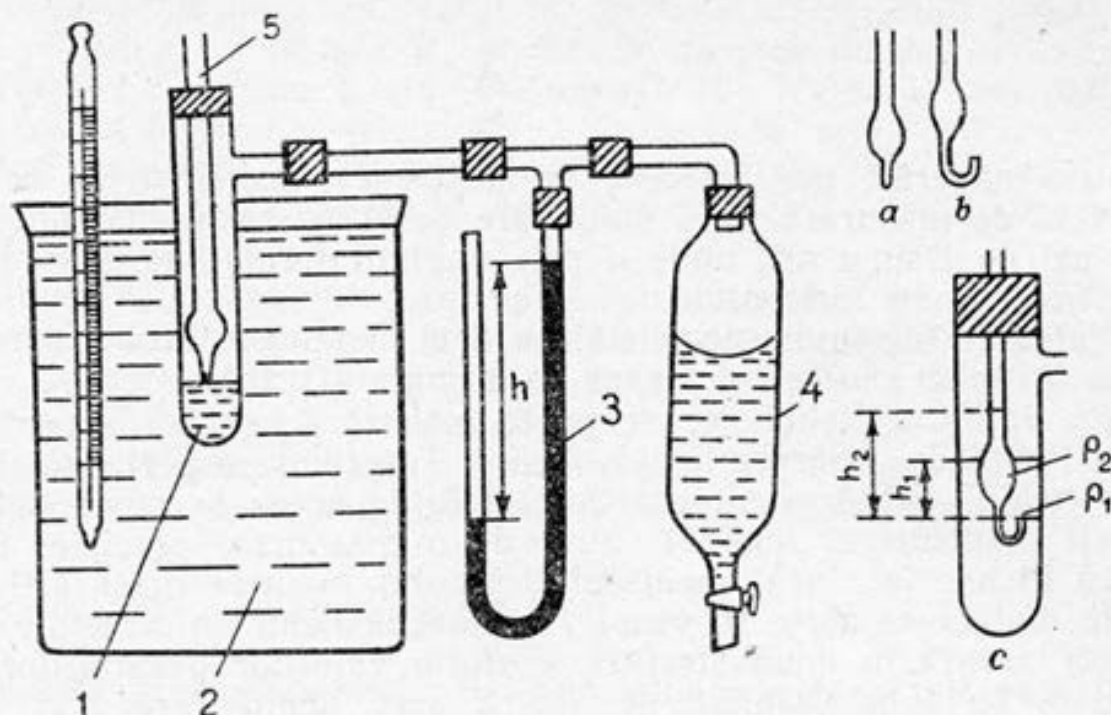


Fig. IV.8. Schema instalației pentru măsurarea tensiunii superficiale prin metoda presiunii maxime a bulelor de gaz și a picăturilor

cărei bule să nu fie mai mic de 20 s. În momentul ieșirii bulelor, se notează diferența maximă a nivelelor de lichid h din brațele manometrului vertical prevăzut cu o scară milimetrică și umplut cu un lichid colorat care umectează bine sticla. Experiențele se repetă de 3—4 ori, apoi se ia valoarea medie.

Se fac măsurări pentru lichidul standard (apa) și pentru lichidul cercetat. Între presiunea maximă în momentul ieșirii bulei p_0 și mărimea tensiunii superficiale pentru apă σ_0 există relația:

$$p_0 = \frac{2\sigma_0}{r_0} = h_0 g \rho \quad (\text{IV.36})$$

de unde

$$\sigma_0 = \frac{r_0}{2} p_0 = \frac{r_0}{2} h_0 g \rho \quad (\text{IV.37})$$

unde: ρ — densitatea lichidului din tubul manometrului vertical; h_0 — denivelarea maximă a lichidului în tubul manometrului vertical.

Se măsoară apoi valoarea h maximă a soluției cercetate pentru care tensiunea superficială σ se redă prin relația:

$$\sigma = \frac{r_0}{2} p = \frac{r_0}{2} h g \rho \quad (\text{IV.38})$$

Din raportul relațiilor (IV.38) și (IV.37) rezultă:

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{p}{p_0} = \frac{h}{h_0}$$

de unde

$$\sigma = \sigma_0 \frac{h}{h_0} \quad (\text{IV.39})$$

Pentru măsurări mai precise, se utilizează manometrul înclinat, precizia de măsurare fiind mai mare decât în cazul manometrului vertical de $1/\sin \alpha$ ori, unde α este unghiul format de axa tubului manometric cu orizontala.

Valoarea tensiunii superficiale a apei la temperatura experienței se ia din tabel sau se calculează cu formula (IV.13).

Cu aparatul Rehbinder se poate măsura tensiunea superficială și la limita de separare lichid—lichid. Tensiunea superficială la limita lichid—lichid este o mărime mică, de aceea se recomandă de folosit manometrul înclinat, fiind de o mai mare precizie. El se așază în așa fel, încât meniscul lichidului înaintea măsurărilor să fie la diviziunea zero. În vasul *I* se toarnă lichidele cercetate, care se vor aranja în două straturi, conform valorilor densităților respective. În tubul capilar se aspiră acel lichid care mai puțin umectează pereții capilarei. Atunci când acest lichid formează stratul inferior, vârful capilar se modifică (figura IV.7, *b*). Până la efectuarea experienței, lichidele cercetate se țin în termostat 2—3 ore (după recomandarea profesorului) pentru stabilirea echilibrului. Vârful capilarei se plasează cât mai exact la limita lichid—lichid. Mărimea maximă a presiunii capilare p la desprinderea picăturilor de lichid din vârful capilar se va exprima prin relația:

$$p = \frac{2\sigma}{r_0} + h_1 g \rho_1 - h_2 g \rho_2 \quad (\text{IV.40})$$

unde: σ — tensiunea superficială la limita de separare lichid—lichid; h_1 — înălțimea lichidului din stratul superior al tubului *I*; h_2 — înălțimea lichidului din tubul *5* (figura IV.8, *c*); ρ_1 — densitatea lichidului din stratul superior; ρ_2 — densitatea lichidului care mai puțin umectează pereții capilarei.

În tubul capilar se aspiră lichidul care mai puțin umectează pereții capilarei în așa o cantitate încât nivelul lui să fie același ca în vasul exterior, *I*, deci $h_1 = h_2$. Atunci când lichidul din stratul superior al vasului exterior *I* este acel care mai puțin umectează pereții capilarei, el este și lichidul din tubul *5* și $\rho_1 = \rho_2$, iar formula de calcul a tensiunii superficiale devine:

$$\sigma = \frac{r_0}{2} p = \frac{r_0}{2} h g \rho = K_1 h \quad (\text{IV.41})$$

unde: h — denivelarea lichidului în manometrul vertical; ρ — densitatea lui; $K_1 = \frac{r_0 g \rho}{2}$.

Când măsurările se fac cu manometrul înclinat:

$$\sigma = K_2 H_0 \quad (\text{IV.42})$$

unde: H_0 — înălțimea lichidului în manometrul inclinat, pentru care $H_0 = h/\sin \alpha$. Constanta K_2 se determină prin măsurarea mărimii H_0 la limita de separare apă—benzen (IV.42). Valoarea tensiunii superficiale la limita de separație apă—benzen se ia din îndrumar. Cunoșcând constanta K_2 , putem determina, cu formula (IV.42), tensiunea superficială la granița de separație lichid—lichid pentru un sistem necunoscut.

Atunci când lichidul care mai puțin umectează pereții capilarei are o densitate mai mare ($\rho_2 > \rho_1$), tensiunea superficială la granița de separație între două lichide se va calcula în baza formulei (IV.40).

Metoda presiunii maxime a bulelor de gaz are avantajul că nu necesită cunoașterea unghiului de racord a lichidului studiat.

c) Metoda stalagmometrică

Metoda stalagmometrică de determinare a tensiunii superficiale se bazează pe principiul de egalare a greutatei picăturii P a unui lichid în momentul desprinderii sub acțiunea forței gravitaționale dintr-un vârf capilar cu forța superficială, care este exercitată pe lungimea perimetrului interior al capilarei cu raza r_0 :

$$P = mg = 2\pi r_0 \sigma \quad (\text{IV.43})$$

Această relație este aproximativă, desprinderea picăturii având loc după un perimetru mai mic ca inelul tubului capilar. De aceea, pentru a găsi greutatea precisă a unei picături, în formula (IV.43) se introduce coeficientul de proporționalitate β , care depinde de volumul picăturii V și raza capilarei r_0 :

$$P = \beta 2\pi r_0 \sigma \quad (\text{IV.44})$$

Valoarea numerică a funcției β este dată în îndreptare.

Măsurările se efectuează cu dispozitivul numit stalagmometru (figura IV.9), construit dintr-un tub de sticlă care are la mijloc o bulă cotată din ambele părți, iar la capătul inferior o capilară șlefuită plan, prin care se scurg picăturile de lichid. Tuburile din ambele părți ale bulei cotate, de regulă, sunt gradate.

Greutatea picăturii se poate afla în două moduri: cântărind un număr determinat de picături și făcând media sau determinând numărul de picături N ce se găsesc în volumul cotat V al stalagmometrului:



Fig. IV.9. Stalagmometru

$$P = mg = \beta 2\pi r_0 \sigma = v\rho g = \frac{V}{N} g\rho \quad (\text{IV.45})$$

unde: v este volumul picăturii; ρ — densitatea lichidului; m — masa picăturii; g — accelerația forței de gravitație.

Stalagmometrul se așază strict vertical și se aspiră lichidul respectiv până la un nivel mai ridicat de cota superioară. Lăsăm lichidul să curgă și începem numărarea picăturilor atunci când lichidul atinge cota superioară. Determinăm numărul picăturilor care se formează din volumul cotat al stalagmometrului.

Atunci când numărarea se termină la un nivel al lichidului puțin mai jos de cota inferioară, prin măsurări repetate se determină numărul de picături ce revin unei diviziuni a tubului gradat și prin introducerea corecției respective se află numărul precis de picături care se găsesc în volumul cotat al stalagmometrului.

Calcularea tensiunii superficiale cu formula

$$\sigma = \frac{Vg\rho}{N\beta 2\pi r_0} \quad (\text{IV.46})$$

necesită cunoașterea razei capilarei, determinarea precisă a căreia reprezintă dificultăți. De aceea se recurge la metoda relativă de evaluare a tensiunii superficiale prin utilizarea unui lichid etalon cu tensiune superficială cunoscută, care formează picături apropiate ca volum de picăturile lichidului cercetat (în acest caz coeficientul β va avea aceeași valoare pentru lichidul etalon și cel cercetat). Notând cu indicele zero mărimile caracteristice lichidului etalon, vom avea

$$\sigma_0 = \frac{Vg\rho_0}{N_0\beta 2\pi r_0} \quad (\text{IV.47})$$

unde N_0 este numărul de picături ale lichidului etalon din volumul cotat V al stalagmometrului.

Prin divizarea relațiilor (IV.46) și (IV.47) pentru lichidul cercetat și cel etalon, obținem relația de calcul a tensiunii superficiale:

$$\sigma = \sigma_0 \frac{\rho N_0}{N\rho_0} \quad (\text{IV.48})$$

Densitățile se determină cu picnometrul.

Având la dispoziție stalagmometrul negradat, se recurge la determinarea masei picăturii de lichid prin cântărire și formula de calcul a tensiunii superficiale devine:

$$\sigma = \sigma_0 \frac{m}{m_0} \quad (\text{IV.49})$$

unde: m — masa medie a picăturii lichidului cercetat; m_0 — a lichidului etalon.

Atunci când măsurăm tensiunea superficială a soluțiilor substanțelor tensioactive, moleculele cărora au dimensiuni mari, la curgerea rapidă a lichidului, moleculele solvitului nu reușesc să di-

fuzeze spre suprafața picăturii și măsurările nu se efectuează în condiții de echilibru. Pentru a mări timpul de formare a picăturii, se folosește clema atașată pe cauciucul de la capătul superior al stalagmometrului, închiderea parțială a căreia face picurarea mai lentă.

Măsurarea tensiunii superficiale a unui lichid volatil se face într-o cameră specială cu vapori saturați ai lichidului respectiv, pentru a evita evaporarea lichidului de pe suprafața picăturilor.

Pentru mărirea precizei de determinare a tensiunii superficiale prin metodele descrise este necesară utilizarea vaselor perfect curate, a lichidelor purificate prin distilare, precum și menținerea temperaturii constante cu deviere de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

Alegerea metodei de lucru este impusă, în temei, de natura lichidului cercetat și de gradul de precizie necesar.

Lucrarea 1

Variația tensiunii superficiale
a lichidelor pure cu temperatura.

Determinarea energiei totale a stratului superficial

Scopul lucrării: măsurarea tensiunii superficiale a lichidelor pure la diferite temperaturi; determinarea energiei superficiale totale și a energiei superficiale legate.

Utilajul, materialele și reactivii: instalație pentru măsurarea tensiunii superficiale prin metoda presiunii maxime a bulelor de gaz sau a ascensiunii capilare, termostat, pipete, lichidele cercetate și lichidul etalon (apa).

Modul de lucru și interpretarea datelor

Pentru un lichid pur (benzen, toluen sau alt lichid recomandat de profesor) se măsoară tensiunea superficială în intervalul de temperaturi de $20-60^{\circ}\text{C}$ prin metoda presiunii maxime a bulelor de gaz cu utilizarea manometrului înclinat. La temperaturile 20; 30; 40; 50 și 60°C se măsoară înălțimea maximă a lichidului în tubul manometrului h_0 pentru apă distilată și pentru lichidul cercetat h în momentul ieșirii bulelor de gaz. Tensiunea superficială a lichidului cercetat se evaluează cu expresia (IV.39), folosind datele tabelate ale tensiunilor superficiale σ_0 ale apei distilate pentru temperaturile la care s-au efectuat măsurările (vezi tabelul 1 din Anexă).

Scăderea tensiunii superficiale cu temperatura se descrie grafic

și se determină coeficientul unghiular $d\sigma/dT$ al dreptei $\sigma=f(T)$. Energia superficială totală U_s (ε) și energia superficială legată q_s se calculează cu formulele (IV.11) și (IV.12).

Datele se trec într-un tabel de forma:

Temperatura, K	Denivelarea capilară medie		σ , J/m ²	$d\sigma/dt$	q_s , J/m ²	U_s , J/m ²
	h_0 , mm	h , mm				

Lucrarea 2

Influența straturilor de adsorbție
asupra capacității de umectare.
Determinarea energiei de adeziune

Scopul lucrării: hidrofobizarea suprafeței solide prin adsorbția substanțelor tensioactive, construirea izotermei de umectare, determinarea energiei de adeziune.

Utilajul, materialele și reactivii: instalație pentru măsurarea unghiului de racord, lampă electrică cu incandescență puternică, condensor, stativ, un microscop orizontal echipat cu micrometru ocular; un ecran; instalație pentru măsurarea tensiunii superficiale; balonașe cu capacitatea de 50 ml, plăci de aluminiu; pipete cu vârf capilar, soluție de acid stearic în benzen.

Modul de lucru și interpretarea datelor

Se prepară soluții de acid stearic în benzen cu următoarele concentrații: 1; 0,5; 0,1; 0,01%. Plăcile de aluminiu se degresează în prealabil prin ștergerea lor cu vată imbibată cu benzen și se cufundă pentru un timp de 20 min în soluțiile substanței tensioactive, apoi se scot, se îndepărtează de pe ele cu hârtie de filtru excesul de soluție și se usucă. Fixând plăcile la un stativ, depunem pe fiecare din ele (utilizând pipeta cu vârf capilar) 3—4 picături mici, astfel încât ele să nu fie deformate de acțiunea gravitațională. Fascicolul luminos al lămpii cu incandescență este transformat de către condensor într-un fascicol convergent de secțiune mică, care proiectează imaginea picăturii pe un ecran fixat. Unghiul de racord poate fi determinat prin fotografierea picăturilor sau conturarea profilurilor lor pe ecran, trasând tangenta în punctul de intersecție a celor trei suprafețe. Valoarea unghiului de racord se măsoară cu transportirul, iar $\cos \theta$ se determină după tabelele cu măriri trigonometrice.

Unghiul de racord mai poate fi evaluat din dimensiunile picăturii și anume baza $2r$ și înălțimea h măsurate prin rotirea micro-

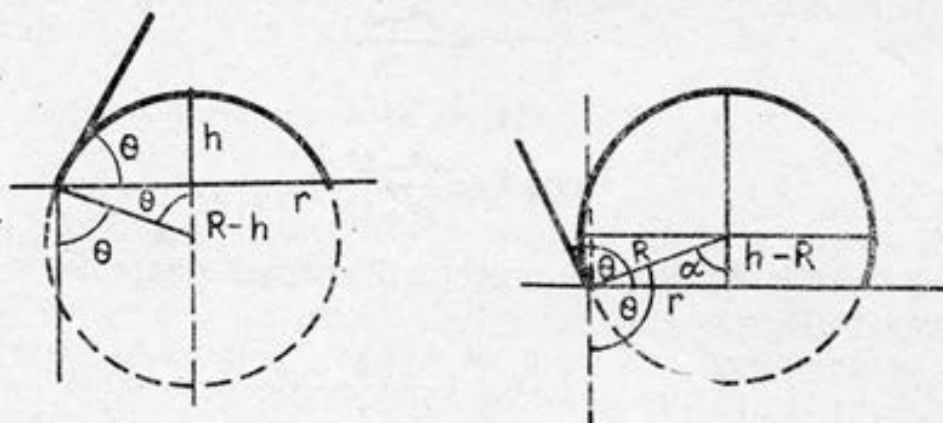


Fig. IV.10. Schema măsurării unghiului de racord

metrului ocular al microscopului. Mărimea $B = \cos \theta$ se calculează cu formula:

$$\cos \theta = \frac{r^2 - h^2}{r^2 + h^2} \quad (\text{IV.50})$$

Pentru o suprafață liofilă ($\theta > 90^\circ$) (figura IV.10):

$$\cos \theta = \frac{R - h}{R}$$

și

$$R^2 = r^2 + (R - h)^2$$

de unde

$$R = \frac{r^2 + h^2}{2h}$$

iar

$$R - h = \frac{r^2 - h^2}{2h}$$

și

$$B = \cos \theta = \frac{r^2 - h^2}{r^2 + h^2}$$

Pentru o suprafață liofobă ($\theta > 90^\circ$) (figura IV.10):

$$\alpha = \pi - \theta$$

iar

$$\begin{aligned} \cos \theta &= \cos(\pi - \alpha) = -\cos \alpha \\ \cos \alpha &= \frac{h - R}{R}; \quad \cos \theta = \frac{R - h}{R} \end{aligned}$$

și

$$R^2 = r^2 + (h - R)^2$$

de unde

$$R = \frac{r^2 + h^2}{2h}$$

iar

$$R-h = \frac{r^2-h^2}{2h}$$

și

$$\cos \theta = \frac{r^2-h^2}{r^2+h^2}$$

Atunci când $r < h$, evaluarea umectării se mai poate face cu următoarea expresie:

$$\cos \theta = 1 - \frac{h}{r} \quad (\text{IV.51})$$

Pentru diminuarea efectului de histereză se recomandă metoda bulelor de gaz imersate. În acest caz suprafața solidă cercetată se imersează în apă într-o poziție orizontală la o adâncime mică (3—5 mm), pentru a înlătura acțiunea presiunii hidrostatice asupra formeii bulelor de gaz. Utilizând o pipetă cu vârf capilar îndoit, sub suprafața solidului se introduc bule de aer. Unghiul de racord se determină, de asemenea, din profilul sau din dimensiunile bulei fiind măsurat întotdeauna prin interiorul lichidului. Valorile numerice medii ale umectării B calculate cu relația (IV.50) pentru diferite concentrații ale acidului stearic se notează pe grafic și, unind punctele, se obține curba $B=f(c)$, care este izoterma de umectare. Din grafic se determină concentrația substanței tensioactive, pentru care valoarea inițială a umectării își va schimba semnul (punctul de inversiune).

Printr-o metodă propusă de profesor se determină tensiunea superficială a soluțiilor substanțelor tensioactive σ_{lg} și cu formula (IV.22) se evaluează energia de adeziune.

Datele se introduc într-un tabel de forma:

Concentrația soluțiilor substanței tensioactive, mol/l	$\sigma_{lg},$ J/m ²	$d=2\ r,$ diviziuni				$h,$ diviziuni				B_{med}	$E_a,$ J/m ²
		d_1	d_2	d_3	d_4	h_1	h_2	h_3	h_4		

Lucrarea 3

Determinarea tensiunii superficiale
la granița de separație lichid—lichid
Regula lui Antonov

Scopul lucrării: verificarea experimentală a regulii lui Antonov.

Utilajul, materialele și reactivii: instalație

pentru măsurarea tensiunii superficiale, balonașe, pipete, pâlnie de separare, lichide nepolare (benzen, toluen, tetraclorură de carbon, hexan etc.), apă distilată.

Modul de lucru și interpretarea datelor

În 3—4 balonașe se toarnă volume egale de apă distilată și solvent organic nemiscibil cu apa. Amestecurile se agită aproximativ timp de o oră sub nișă. După stratificarea lichidelor reciproc saturate, ele se separă utilizând pâlnia de separare. Prin metoda presiunii maxime a bulelor de gaz se măsoară tensiunea superficială a lichidelor reciproc saturate la granița cu aerul ($\sigma_{1,g}$ și $\sigma_{2,g}$). Prin metoda presiunii maxime a bulelor de lichid se măsoară tensiunea interfacială la granița de separație lichid—lichid ($\sigma_{1,2}$). Tensiunile superficiale $\sigma_{1,g}$ și $\sigma_{2,g}$ se evaluează cu formula (IV.39), iar $\sigma_{1,2}$ cu formula (IV.42). Ca lichid etalon se folosește apa distilată, tensiunea superficială a căreia pentru diferite temperaturi este dată în tabelul 1 (din Anexă). Diferența tensiunilor superficiale ale lichidelor reciproc saturate (IV.24) se compară cu tensiunea interfacială determinată la granița de separație lichid—lichid.

Datele se introduc într-un tabel de forma:

Sistemul l_1-l_2	$\sigma_{1,g}$, J/m^2	$\sigma_{2,g}$, J/m^2	$\sigma_{1,2} =$ $= \sigma_{1,g} - \sigma_{2,g}$, J/m^2	$\sigma_{1,2}$ (măsurată), J/m^2
-----------------------	-----------------------------	-----------------------------	--	--

Capitolul IV.3

FENOMENE DE ADSORBȚIE

IV.3.1. Generalități

În conformitate cu principiul II al termodinamicii, la limita de separație între fazele unui sistem policomponent se acumulează spontan acel component care provoacă diminuarea entalpiei libere a sistemului. Acest proces de concentrare a substanței în stratul superficial poartă denumire de adsorbție. În cazul când un component al sistemului se acumulează în interiorul fazei celuilalt component, fenomenul poartă denumirea de absorbție. Substanța la suprafața căreia se produce concentrarea altei substanțe se numește adsorbant, iar substanța adsorbită se numește adsorbat.

În unele cazuri este dificil să se afirme categoric că adsorbantul s-a concentrat numai la suprafața de separație fără a pătrunde și în interiorul fazei adsorbantului. Atunci când mecanismul procesului nu este definit sau când parcurg concomitent diverse procese, se utilizează termenul comun numit sorbție.

În funcție de natura forțelor de adsorbție, deosebim: adsorbție fizică asemănătoare cu condensarea și lichefierea gazului, determinată de acțiunea forțelor van der Waals (forțe de dispersie sau interacțiuni nepolar—nepolar, interacțiuni polar—polar, interacțiuni polar—polar indus) și adsorbție chimică bazată pe interacțiunea chimică între adsorbant de adsorbat.

Căldura de adsorbție, având valoare pozitivă în cazul adsorbției fizice, constituie aproximativ 8—40 kJ/mol, iar în cazul adsorbției chimice depășește valoarea de 80 kJ/mol, atingând mărimea căldurilor reacțiilor chimice (aproximativ 400 kJ/mol). Adsorbția chimică, cât și procesul invers — desorbția chimică — necesită energie de activare. Spre deosebire de adsorbția fizică, adsorbția chimică are un caracter specific.

Adsorbția fizică are loc la temperaturi joase și echilibrul de adsorbție se stabilește rapid. În cazul adsorbantilor poroși, difuzia moleculelor adsorbatului în interiorul porilor necesită timp mai îndelungat.

Adsorbția chimică se caracterizează cu viteză redusă la temperaturi mici. O dată cu creșterea temperaturii, adsorbția fizică scade și se intensifică adsorbția chimică, iar ambele procese se suprapun adesea într-un proces fizico-chimic unic.

Mărimea adsorbției se exprimă prin a — cantitatea de adsorbat care revine la o unitate de suprafață a adsorbantului și se exprimă în mol/m². Mărimea a caracterizează concentrația superficială a adsorbatului.

Ținând cont de faptul că la lichide suprafața geometrică coincide cu cea reală și poate fi măsurată, iar la solide suprafața reală este întotdeauna mai mare decât cea geometrică și este greu de evaluat cantitativ, adsorbția se exprimă prin A — cantitatea de adsorbat din volumul stratului superficial de adsorbat care revine unei unități de masă a adsorbantului și se exprimă în mol/g.

Conform definiției lui Gibbs, adsorbția Γ este privită ca un exces superficial, fiind exprimată prin surplusul molilor de adsorbat aflat în volumul stratului superficial cu suprafața de 1 m² față de numărul de moli de adsorbat care se găsesc în același volum al adsorbantului din interiorul fazei.

Mărimea experimentală a adsorbției, de obicei, se determină din diferența dintre concentrația inițială și cea de echilibru al adsorbatului, ceea ce corespunde valorilor Γ . În cazul surplusului substanțelor tensioactive, concentrația adsorbatului din stratul superficial C_s depășește cu mult concentrația adsorbatului din interiorul lichidului C_v ($C_s \gg C_v$), de unde concentrația de echilibru a adsorbatului poate fi neglijată, iar mărimile Γ și a sunt aproximativ egale. Această egalitate se respectă și la concentrații mici de adsor-

bat cu solubilitate redusă, moleculele tensioactive ale căruia se acumulează doar în stratul superficial. Conform definițiilor:

$$a = \frac{C_s V_s}{s} = C_s h \quad (\text{IV.52})$$

$$\Gamma = \frac{V_s(C_s - C_v)}{s} \quad (\text{IV.53})$$

$$\Gamma = \frac{V(C_0 - C_v)}{s} \quad (\text{IV.54})$$

unde: C_s — concentrația adsorbatului în stratul superficial cu volumul V_s și grosimea h ; C_v — concentrația adsorbatului la echilibru; C_0 — concentrația inițială a adsorbatului; V — volumul fazei lichide; s — suprafața adsorbantului. Combinând relațiile (IV.52) și (IV.53), obținem relația între a și Γ :

$$\Gamma = a - C_v h \quad (\text{IV.55})$$

În funcție de caracterul fazelor ce formează sistemul dat, sunt posibile 3 cazuri: 1) adsorbția unui gaz sau a unui lichid pe o suprafață lichidă; 2) adsorbția unui gaz pe suprafața solidă; 3) adsorbția unui component al soluției pe suprafața fazei solide care este în contact cu soluția.

E de menționat că legitățile de bază ale fenomenelor de adsorbție sunt comune pentru orice suprafață de separație.

Studiul adsorbției necesită: 1) cunoașterea variației adsorbției cu temperatura; funcțiile $a = f(T)$ la $p = \text{const}$ și $a = f(T)$ la $C = \text{const}$ se numesc izobare și izopice de adsorbție; 2) cu concentrația sau presiunea de echilibru; funcțiile $a = f(C)$ la $T = \text{const}$ și $a = f(P)$ la $T = \text{const}$ se numesc izoterme de adsorbție; 3) cunoașterea variației concentrației sau presiunii de echilibru cu temperatura la mărimea constantă a cantității de adsorbat; funcțiile $p = f(T)$ și $C = f(T)$ la $a = \text{const}$ se numesc izostere.

Izobarele, izotermele și izosterele de adsorbție ale proceselor reversibile satisfac respectiv următoarele condiții:

$$\left(\frac{\partial a_i}{\partial T} \right)_p \leq 0, \left(\frac{\partial a_i}{\partial p_i} \right)_T \geq 0, \left(\frac{\partial p_i}{\partial T} \right)_{a_i} \geq 0, \left(\frac{\partial C}{\partial T} \right)_{a_i} \geq 0 \quad (\text{IV.54})$$

Izostera experimentală permite determinarea căldurii diferențiale de adsorbție ΔH_{ads} conform ecuației:

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_{a_i} = \frac{\Delta H_{\text{ad}}}{RT^2} \quad (\text{IV.55})$$

Suprafața specifică a adsorbanților solizi variază în limitele 1—500 m²/g, de aceea adsorbția pe suprafețele solide poate fi determinată cu precizie prin măsurări directe, determinând creșterea masei adsorbantului sau scăderea concentrației adsorbatului, ceea ce nu se poate efectua pentru suprafețele lichidelor, comparativ mici.

IV.3.2. Adsorbția pe suprafața lichidelor

Adsorbția pe suprafețe lichide într-un sistem constituit din mai mulți componenți se realizează prin scăderea tensiunii superficiale a suprafeței. Pentru suprafețele lichide de separație există posibilitatea măsurării precise a tensiunii superficiale, care depinde de potențialul chimic μ și, evident, de concentrația adsorbatului.

Utilizarea funcției $G^* = G - \sum n_i \mu_i$ conduce la obținerea din ecuația (IV.3) a următoarei relații:

$$dG^* = -SdT + Vdp - \sum n_i d\mu_i + \sigma ds \quad (IV.56)$$

de unde reiese:

$$\left(\frac{\partial^2 G^*}{\partial \mu_i \partial s} \right)_{T, p} = \left(\frac{\partial^2 G^*}{\partial s \partial \mu_i} \right)_{T, p} \quad (IV.57)$$

sau

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_i} \right)_{T, p} = - \left(\frac{\partial n_i}{\partial s} \right)_{T, p} = -\Gamma_i \quad (IV.58)$$

Prin înlocuirea valorii $d\mu = RT d \ln C$ în ecuația lui Gibbs:

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_i} \right)_{p, T} = -\Gamma_i \quad (IV.59)$$

pentru soluții diluate obținem ecuația izotermei de adsorbție Gibbs:

$$\Gamma = - \frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC} \quad (IV.60)$$

unde: C — concentrația la echilibru a substanței dizolvate sau gazease în mediul în care are loc adsorbția; $G = - \frac{d\sigma}{dC}$ — activitatea

superficială a substanței adsorbite care caracterizează capacitatea acesteia de a modifica tensiunea superficială a adsorbantului. Atunci când creșterea concentrației substanței dizolvate duce la micșorarea tensiunii superficiale ($d\sigma/dC < 0$), adsorbția va avea valoare pozitivă (vezi IV.60). Substanțele tensioactive, de regulă, posedă o solubilitate mică, care determină acumularea lor în stratul superficial. Moleculele substanțelor tensioactive sunt bipolare, fiind formate din părți nepolare care reprezintă catene de hidrocarbură și părți polare cum ar fi: $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$. Partea nepolară a moleculei tensioactive este notată convențional cu o linie, iar cea polară cu un cerc.

La interfața lichid—gaz, moleculele substanțelor tensioactive se orientează cu grupa polară spre faza polară (soluția apoasă), în timp ce catena de hidrocarbură se îndreaptă către faza gazoasă nepolară (figura IV.11).

Substanțele tensioinactive (electrolitii) sunt solubile în apă. O dată cu mărirea concentrației acestora, tensiunea superficială a

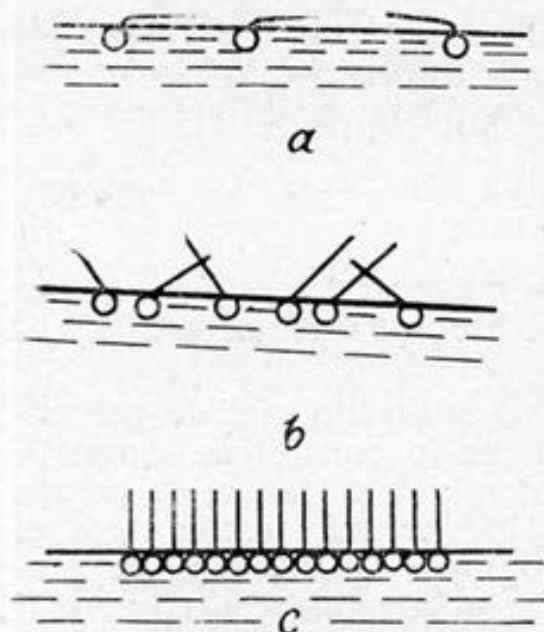


Fig. IV.11. Strat de adsorbție nesaturat: *a* — la concentrații mici; *b* — la concentrații intermediare; *c* — strat de adsorbție saturat

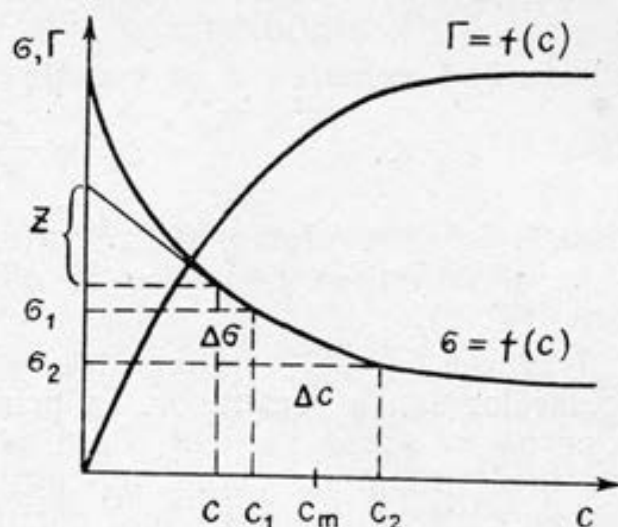


Fig. IV.12. Izoterma tensiunii superficiale și a adsorbției

soluției crește ($d\sigma/dC > 0$), iar adsorbția, conform izotermei de adsorbție a lui Gibbs (IV.60), este negativă, deci concentrația substanțelor tensioactive în stratul superficial este mai mică decât în interiorul soluției.

Trasând curba $\sigma = f(C)$ la $T = \text{const}$ (figura IV.12), observăm o scădere pronunțată a tensiunii superficiale în domeniul concentrațiilor mici. În domeniul concentrațiilor mari, la creșterea în continuare a concentrației adsorbatului, această scădere devine atât de mică, încât, practic, mărimea σ capătă o valoare constantă și înregistrarea unei creșteri slabe a adsorbției nu e posibilă, deși e însoțită de o sporire considerabilă a potențialului chimic al substanței tensioactive.

La suprafețe lichide de separație, tensiunea superficială poate fi măsurată ușor. Pe baza curbei experimentale $\sigma = f(T)$, utilizând ecuația (IV.60), putem construi izoterma de adsorbție $\Gamma = f(C)$. Un astfel de calcul se efectuează prin metoda grafică. Se duc tangente la curba $\sigma = f(C)$ în punctele care corespund diferitelor concentrații și se prelungesc până la întretăierea cu axa ordonatelor (figura IV.12). Prin punctele de tangență se trasează paralele până la intersecția cu axa ordonatelor. Segmentele de pe axa ordonatelor cuprinse între tangentă și dreapta orizontală se notează prin z . Din grafic rezultă:

$$-\frac{d\sigma}{dC} = \frac{z}{C} \quad (\text{IV.61})$$

de unde lungimea segmentului z , exprimată în unități de tensiune superficială, se va exprima prin relația:

$$z = -C \frac{d\sigma}{dC} \quad (\text{IV.62})$$

Introducând valoarea z în ecuația (IV.60), obținem:

$$\Gamma = \frac{z}{RT} \quad (\text{IV.63})$$

Valorile lui Γ evaluate pentru diferite concentrații se notează pe grafic și la unirea punctelor se obține izoterma de adsorbție (figura IV.12).

Trasarea corectă a tangentelor se face utilizând metoda perpendicularelor sau a secantelor. În primul caz în punctul de tangență pe curbă se așază vertical o oglindă dreptunghiulară mică în așa mod încât imaginea curbei din oglindă să prezinte continuarea ei fără punct de inflexiune. Apoi poziția oglinzii se înseamnă pe grafic prin ducerea unei drepte. Tangenta în punctul respectiv va fi perpendiculara dusă la această dreaptă. În cazul al doilea în apropierea punctului de tangență se duc două secante paralele care întretaie curba prin 2 puncte aflate de ambele părți ale punctului de tangență. Punctul de tangență se va obține la întretăierea dreptei care unește mijlocul secantelor cu curba. Tangenta se va trasa prin acest punct paralel cu cele două secante.

Izoterma adsorbției mai poate fi trasată pornind de la izoterma tensiunii superficiale pe baza metodei aproximative de determinare a variațiilor $\sigma_2 - \sigma_1 = \Delta\sigma$ pentru variațiile $C_2 - C_1 = \Delta C$, înlocuind raportul $\frac{d\sigma}{dC}$ în ecuația (IV.60) cu $\frac{\Delta\sigma}{\Delta C}$, iar concentrația C cu

concentrația medie $\frac{C_1 + C_2}{2} = C_m$:

$$\Gamma = - \frac{C_m}{RT} \frac{\Delta\sigma}{\Delta C} \quad (\text{IV.64})$$

Această metodă se utilizează, de obicei, pentru acea porțiune a izotermei tensiunii superficiale care are o curbă mică, când trasarea tangentelor este dificilă și neprecisă.

Studiul fenomenului de adsorbție permite determinarea ariilor moleculare q ale substanțelor adsorbite, precum și grosimea stratului monomolecular de adsorbție δ .

După cum se vede din figura IV.12, porțiunile inițiale ale curbelor $\sigma = f(C)$ și $\Gamma = f(C)$, care corespund valorilor mici ale concentrațiilor substanțelor tensioactive și, respectiv, unui strat superficial de adsorbție incomplet, reprezintă aproape o dependență liniară. La atingerea unei concentrații de saturație, când stratul de adsorbție este compact, mărimile σ și Γ , practic, încetează a se mai schimba, tensiunea superficială atingând valoarea ei minimă, iar adsorbția valoarea maximă Γ_{\max} .

Pornind de la ipoteza stratului de adsorbție monomolecular, Langmuir a redat relația dintre mărimea adsorbției Γ și concentrația de echilibru a adsorbatului C :

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{kC}{1+kC} \quad (\text{IV.65})$$

unde k este constanta de echilibru a procesului de adsorbție. La concentrații mici ($kC \ll 1$) ecuația (IV.65) conduce la expresia $\Gamma = \Gamma_{\max} kC$, iar la concentrații mari ($kC \gg 1$) la $\Gamma = \Gamma_{\max} = \text{const}$ (figura IV.12). Se cere de menționat că mărimea precisă a adsorbției maxime Γ_{\max} nu poate fi apreciată după palierul orizontal al izotermei de adsorbție. Constantele k și Γ_{\max} pot fi determinate prin rezolvarea sistemului de două ecuații cu două necunoscute (cunoscând valorile Γ_1 și Γ_2 pentru concentrațiile de echilibru C_1 și C_2) sau prin metoda grafică.

Utilizând forma liniarizată a ecuației lui Langmuir:

$$\frac{C}{\Gamma} = \frac{C}{\Gamma_{\max}} + \frac{1}{k \Gamma_{\max}} \quad (\text{IV.66})$$

din reprezentarea grafică $\frac{C}{\Gamma} = f(C)$ (figura IV.13) obținem valoarea adsorbției maxime Γ_{\max} egală cu cotangenta unghiului de înclinare a drepte și mărimea $\frac{1}{\Gamma_{\max} k}$ egală cu ordonata la origine.

Atunci când toate punctele experimentale ale funcției $\frac{C}{\Gamma} = f(C)$ nu se aranjează bine pe o dreaptă și este dificil a trasa dreapta și a determina panta ei, se recomandă utilizarea metodei pătrătelor minime. Exprimând relația (IV.66) prin $y = ax + b$, unde

$$y = C/\Gamma; \quad a = \frac{1}{\Gamma_{\max}}; \quad b = 1/k\Gamma_{\max}$$

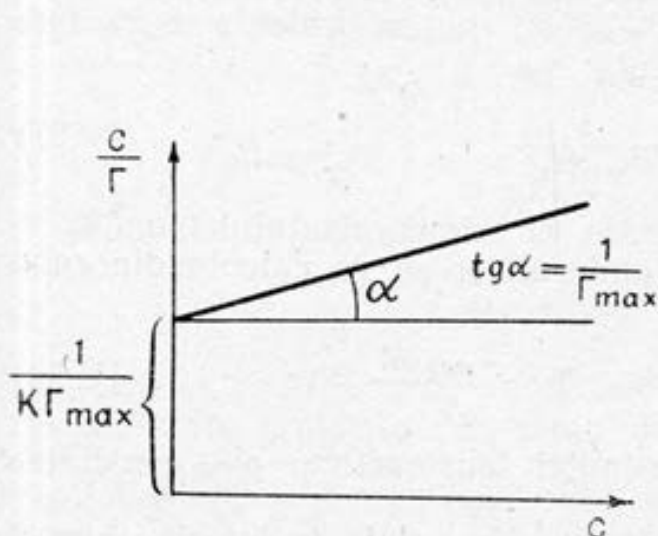


Fig. IV.13. Grafic pentru determinarea constantelor ecuației lui Langmuir (Γ_{\max} , k)

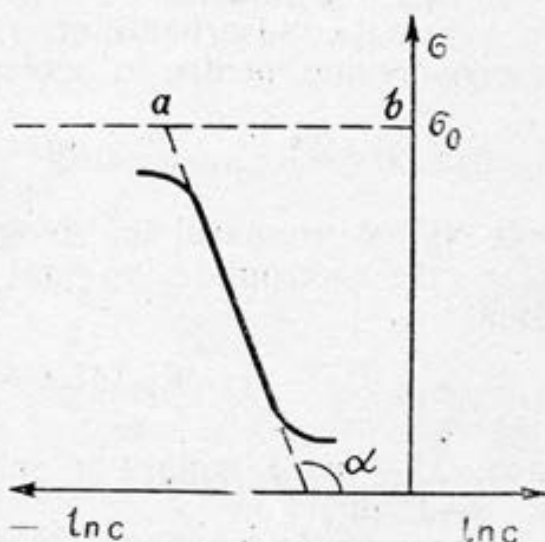


Fig. IV.14. Grafic pentru determinarea constantelor ecuației lui Șiskovski

coeficienții a și b se vor calcula cu ecuațiile:

$$a = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2}$$

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n y_i - a \sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

unde: x_i și y_i — valorile absciselor și ordonatelor punctelor experimentale ale funcției liniare $C/\Gamma = f(C)$; n — numărul punctelor experimentale.

Determinând coeficienții a și b , se va evalua valoarea Γ_{\max} . Datele experimentale și rezultatele calculului se vor trece într-un tabel de forma:

Nr.	x	y	x^2	y^2	xy	a	b	$\Gamma_{\max}, \frac{\text{mol}}{\text{m}^2}$
1								
2								
3								
4								
5								
...								
n	$\sum_{i=1}^n x_i$	$\sum_{i=1}^n y_i$	$\sum_{i=1}^n x_i^2$	$\sum_{i=1}^n y_i^2$	$\sum_{i=1}^n x_i y_i$			

Cunoscând numărul de molecule de adsorbat care acoperă 1 m^2 din suprafața adsorbantului ($\Gamma_{\max} N_A$), putem calcula suprafața q , care revine pentru o moleculă:

$$q = \frac{1}{\Gamma_{\max} N_A} \quad (\text{IV.67})$$

unde N_A este numărul lui Avogadro. Grosimea stratului monomolecular care corespunde lungimii moleculelor se va calcula din relațiile:

$$\Gamma_{\max} M = \rho \cdot \delta s; \quad \delta = \frac{\Gamma_{\max} \cdot M}{\rho} \quad (\text{IV.68})$$

unde: M — masa molară a substanței tensioactive; ρ — densitatea ei; $s = 1 \text{ m}^2$.

E necesar de menționat că pentru prima dată în istoria chimiei parametrii moleculari au fost determinați prin metode chimico-coloidale, fiind adevărați ulterior prin diverse metode.

În 1909, Șișkovski a stabilit ecuația empirică care exprimă variația tensiunii superficiale a soluțiilor apoase cu creșterea concentrației acizilor alifatici în seria omoloagă:

$$\sigma_0 - \sigma = \sigma_0 B \ln \left(\frac{C}{A} + 1 \right) \quad (\text{IV.69})$$

unde: σ_0 — tensiunea superficială a solventului; σ — a soluției cu concentrația C ; B și A — constante empirice. Pentru toți termenii unei serii omoloage de substanțe tensioactive coeficientul B are o valoare constantă, iar coeficientul A caracterizează activitatea superficială a substanței tensioactive și se triplează aproximativ la mărirea catenei de hidrocarbură a substanței tensioactive cu o diferență omoloagă. Diferențiind ecuația lui Șișkovski, obținem:

$$-d\sigma = \sigma_0 B \frac{dC}{C + A} \quad (\text{IV.70})$$

Introducând valoarea $-\frac{d\sigma}{dC}$ în ecuația (IV.60), obținem izoterma lui Langmuir:

$$\Gamma = \frac{\sigma_0 B}{RT} \frac{kC}{kC + 1} \quad (\text{IV.71})$$

care evidențiază semnificația mărimilor Γ_{\max} și k :

$$\Gamma_{\max} = \frac{\sigma_0 B}{RT}; \quad k = \frac{1}{A} \quad (\text{IV.72})$$

Tratarea grafică a ecuației lui Șișkovski permite determinarea constantelor Γ_{\max} și k ale ecuației lui Langmuir și, prin urmare, trasarea izotermei de adsorbție.

Descompunerea în șir a mărimii $\ln \left(\frac{C}{A} + 1 \right)$ în domeniul concentrațiilor mici indică o dependență liniară între tensiunea superficială și concentrație (figura IV.12):

$$\sigma_0 - \sigma = \sigma_0 BC/A = \kappa C \quad (\kappa = \text{const}) \quad (\text{IV.73})$$

Pentru concentrații mari $\left(\frac{C}{A} \gg 1 \right)$, ecuația lui Șișkovski exprimă o dependență logaritmică:

$$\sigma_0 - \sigma = \sigma_0 B \ln \frac{C}{A} \quad (\text{IV.74})$$

Dependența grafică dintre σ și $\ln C$ (figura IV.14) reprezintă o linie dreaptă, tangenta unghiului de înclinare a căreia este egală cu $\Gamma_{\max} RT \left(\Gamma_{\max} = \frac{\sigma_0 B}{RT} \right)$. Conform ecuației (IV.74), segmentul ab obținut la intersectarea dreptei $\sigma = f(\ln C)$ cu linia $\sigma = \sigma_0$ este egal cu $-\ln 1/A$ (la înlocuirea lui $\sigma = \sigma_0$ în ecuația (IV.74) se obține

$\sigma_0 B \ln \frac{C}{A} = 0$, prin urmare: $\ln C - \ln A = 0$, iar $\ln C = -\ln 1/A$. La integrarea izotermei lui Gibbs în domeniul concentrațiilor mari, când adsorbția atinge mărimea ei maximă Γ_{\max} :

$$\int d\sigma = -RT \int \Gamma \frac{dC}{C} \quad (\text{IV.75})$$

obținem:

$$\sigma = -\Gamma_{\max} RT \ln C + \text{const} \quad (\text{IV.76})$$

care exprimă dependența liniară între σ și $\ln C$. Conform relației (IV.74), Γ_{\max} se determină grafic pentru acea parte a izotermei când σ variază liniar cu $\ln C$, iar adsorbția se menține constantă, egală cu Γ_{\max} . Aceasta se explică prin modificarea stratului subiacent de adsorbție la mărirea lui C , care duce la variația tensiunii superficiale când $\Gamma = \Gamma_{\max}$, cât și prin necesitatea de a înlocui concentrația în ecuația (IV.60) prin activitate.

Metoda grafică de determinare a caracteristicilor stratului de adsorbție al substanțelor tensioactive prin utilizarea ecuației lui Șișkovski este mai exactă decât metoda tangentelor cu utilizarea ecuației (IV.60).

IV.3.3. Regula lui Traube-Duclaux

Cercetarea dependenței $\sigma = f(C)$ în domeniul concentrațiilor mici duce la stabilirea regulii empirice Traube-Duclaux, conform căreia în aceeași serie omoloagă pentru doi termeni succesivi raportul activităților superficiale este aproximativ egal cu 3,4:

$$\frac{G_{n+1}}{G_n} = \frac{\Gamma_{n+1}}{\Gamma_n} \cong 3,2 \quad (\text{IV.77})$$

Aceasta se explică prin scăderea solubilității substanțelor tensioactive în seria omoloagă la creșterea catenei de hidrocarbură. Ca urmare substanța trece mai ușor în stratul superficial. Considerând grosimea stratului de adsorbție egală cu δ , concentrația adsorbatului în stratul de adsorbție se va exprima prin raportul $\Gamma/\delta s = \Gamma/\delta$ ($s=1 \text{ m}^2$).

Lucrul procesului reversibil de trecere a unui mol de adsorbat din volumul soluției cu concentrația C în stratul superficial va fi:

$$A = RT \ln \frac{\Gamma/\delta}{C} = RT \ln \frac{\Gamma}{C\delta} \quad (\text{IV.78})$$

Pentru 2 termeni succesivi ai șirului omolog

$$A_n - A_{n-1} = RT \ln \frac{(\Gamma/\bar{v}C)_n}{(\Gamma/\bar{v}C)_{n-1}} = RT \ln 3,2 \cong 2678 \text{ (J/mol)} \quad (\text{IV.79})$$

Scăderea energiei libere a procesului de adsorbție cu aproximativ 2678 J/mol pentru fiecare radical $-\text{CH}_2-$ într-o serie omoloagă în domeniul concentrațiilor mici denotă aceeași poziție pe suprafața lichidului a fiecărui radical $-\text{CH}_2-$ din catena hidrocarburii substanței tensioactive. Deci, în stratul de adsorbție nesaturat, catenele de hidrocarbură ale substanțelor tensioactive sunt «culcate» pe suprafața lichidului, pe când într-un strat saturat, aranjarea moleculelor adsorbatului este compactă și locul ocupat de molecula tensioactivă pe suprafața lichidului nu depinde de lungimea catenei (figura IV.11, c).

IV.3.4. Izoterma straturilor subțiri

În paragrafele precedente s-a demonstrat că limita superioară a adsorbției pozitive corespunde deplasării complete a moleculelor de solvent din stratul superficial și formării la suprafață a unui strat compact de adsorbție, care se mai numește strat subțire, peliculă superficială sau film.

În cazul concentrațiilor superficiale mici (vezi (IV.73)).

$$-\frac{d\sigma}{dC} = \kappa = \frac{\Delta\sigma}{C} \quad (\text{IV.80})$$

și mărimea adsorbției, conform izotermei de adsorbție a lui Gibbs (ecuația (IV.60)), se va exprima prin relația:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC} = \frac{\Delta\sigma}{RT} \quad (\text{IV.81})$$

Ținând cont că Γ este numărul de moli adsorbiți pe o unitate de suprafață, inversul acestei valori va reprezenta suprafața ce revine unui mol de adsorbat (suprafața molară):

$$\frac{1}{\Gamma} = s \quad (\text{IV.82})$$

de unde expresia (IV.81) devine:

$$s\Delta\sigma = RT \quad (\text{IV.83})$$

Ecuația obținută se numește ecuația de stare a gazului bidimensional, iar mărimea $\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = \pi$, presiunea gazului bidimensional.

Prin analogie cu ecuația de stare a gazului ideal ($pV = RT$), unde p este presiunea, iar V volumul molar al gazului ideal (tridimensional), π este forța ($\sigma_0 - \sigma$) care determină tendința stratu-

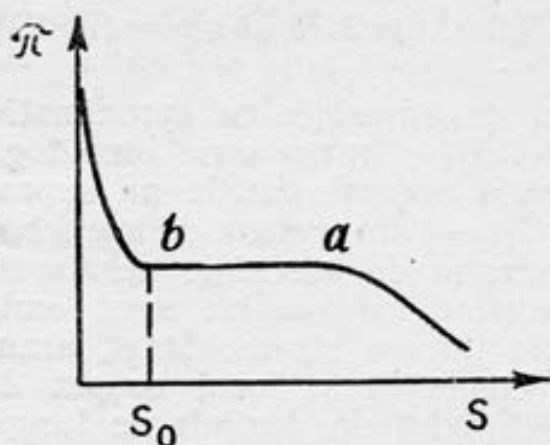


Fig. IV.15. Izoterma de compresiune a gazului bidimensional

lui monomolecular de a se extinde, iar s «volumul» gazului bidimensional.

Pe măsură ce crește concentrația superficială a substanței tensioactive, acțiunea forțelor de coeziune nu poate fi neglijată și în locul ecuației (IV.83) se utilizează analogul ecuației van der Waals, ecuația Frumkin:

$$(\pi + \alpha/s^2)(s - s_0) = RT \quad (IV.84)$$

unde: α/s^2 — analogul bidimensional al presiunii interne p_i a gazului real; s_0 — cosuprafața analoagă covolumului b din ecuația van der Waals.

La creșterea concentrației superficiale, gazul ideal bidimensional se va transforma în «gaz real» bidimensional, care la presiunea «vaporilor saturați» π_s se va condensa, trecând în stare lichidă (figura IV.15). Pe diagrama de stare a unui mol de gaz dimensional apare un palier orizontal ab : condensarea parțială începe în punctul a prin formarea insulelor de lichid care în punctul b se unesc, formând lichidul bidimensional continuu. Proiecția punctului b — s_0 corespunde suprafeței molare a substanței respective, care formează pelicula monomoleculară de adsorbție. Aceste pelicule se numesc filme «solubile», spre deosebire de filmele insolubile sau etalate formate de omologii superiori insolubili. Filmele insolubile se pot obține numai atunci când valoarea coeficientului de etalare a substanței respective este pozitivă.

Ecuația de stare a gazului bidimensional este universală și se aplică atât pentru substanțele tensioactive solubile, cât și pentru substanțele insolubile, care formează filme etalate. Pentru obținerea unui film insolubil, pe suprafața apei se picură o soluție diluată care conține o cantitate bine determinată de substanță dizolvată într-un solvent volatil. După evaporarea solventului, pe suprafața apei rămâne pelicula superficială insolubilă.

Lucrările experimentale au demonstrat că filmele insolubile sunt, de regulă, monomoleculare, iar moleculele stratului superficial condensat sunt orientate perpendicular pe suprafață.

Izoterma de stare a stratului monomolecular de adsorbție pen-

tru substanțele tensioactive solubile poate fi trasată utilizând mărimile $\pi = \sigma_0 - \sigma$ și $s_0 = \frac{1}{\Gamma}$, luate din izotermele experimentale ale tensiunii superficiale $\sigma = f(C)$ și ale adsorbției $\Gamma = f(C)$. Pentru substanțele insolubile și slab solubile, măsurarea tensiunii superficiale nu conferă precizia cuvenită, drept consecință presiunea superficială π se măsoară cu balanța lui Langmuir.

Izoterma de stare a gazului bidimensional se utilizează la determinarea parametrilor moleculari ai stratului superficial. Suprafața q , care revine unei molecule în stratul superficial, se va calcula cu formula

$$q = s_0 / N_A \quad (\text{IV.85})$$

Din relația $\Gamma_{\max} = \frac{B\sigma_0}{RT}$, unde B este o mărime constantă pentru toți termenii unei serii omoloage și puțin variază pentru diferite clase de substanțe tensioactive (acizi organici, alcooli), rezultă că suprafața q ocupată de o moleculă în stratul compact de adsorbție este aceeași în cadrul seriei omoloage. Spre exemplu, pentru acizii superiori din seria alifatică $q = 20,5 \text{ \AA}^2 = 20,5 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$, iar pentru esterii acizilor alifatici saturați $q = 22 \text{ \AA}^2 = 22 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$, independent de lungimea catenei de hidrocarbură. Aceste valori corespund satisfăcător suprafețelor moleculare ale substanțelor respective determinate prin alte metode.

IV.3.5. Adsorbția din soluții pe suprafețe solide

Adsorbția moleculelor de neelectrolit din soluții se complică prin prezența în faza lichidă a, cel puțin, doi componenți (solventul și solvitul), care în funcție de natura și concentrația lor pot fi adsorbiți pe suprafața adsorbantului solid. Pentru a exclude adsorbția solventului, în cazul suprafețelor solide nepolare (cărbune activ, talc), substanțele tensioactive se vor adsorbi din soluții polare (apoase), iar în cazul suprafețelor polare (silicagel, argilă) din soluții nepolare (C_6H_6) (figura IV.16).

Conform regulii lui Rehbinder, cu cât este mai mare diferența dintre polaritățile solventului și adsorbantului, cu atât mai mare este capacitatea de adsorbție a adsorbatului (solvitului), a cărei polaritate este situată întotdeauna între polaritățile ambelor faze.

În cazul adsorbanților solizi în care predomină microporii, creșterea catenei de hidrocarbură a moleculelor tensioactive conduce la micșorarea adsorbției. Are loc inversarea regulii Traube-Duclaux. Adsorbția de asemenea se micșorează o dată cu mărirea catenei de hidrocarbură a moleculelor adsorbatului atunci când procesul de

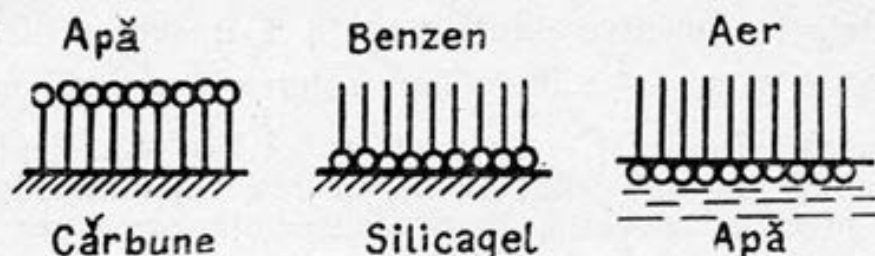


Fig. IV.16. Orientarea moleculelor difile la granița de separație în soluții

adsorbție are loc într-un solvent nepolar pe suprafața unui adsorbant polar. Această legitate se observă la adsorbția moleculelor tensioactive pe suprafața silicagelului din soluții de benzen. Fenomenul se explică prin mărirea solubilității substanțelor tensioactive în solvenții nepolari, pe măsură ce se lungește catena de hidrocarbură, ceea ce duce la micșorarea adsorbției.

Ecuația izotermei de adsorbție Gibbs este valabilă și pentru suprafețele de separație solide. Luând în considerație faptul că în cazul dat variația tensiunii superficiale a interfeței solid—lichid nu poate fi măsurată practic, se recurge la rezolvarea problemei inverse: determinarea variației tensiunii superficiale la concentrații mici de adsorbat, pornind de la izoterma de adsorbție:

$$\Delta\sigma = -RT \int_{C_1}^{C_2} \Gamma \frac{dC}{C} = -RT \int_{C_1}^{C_2} \Gamma d \ln C \quad (\text{IV.86})$$

și utilizând integrarea grafică a izotermei de adsorbție $\Gamma = f(\ln C)$.

Cantitatea de substanță adsorbită pe suprafața unui gram de adsorbant din soluția cu volumul $V(l)$, cu concentrația inițială C_0 , mol/l, și de echilibru C , mol/l, se calculează după relația:

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C)V}{m} \quad (\text{mol/g}) \quad (\text{IV.87})$$

unde m este masa adsorbantului, g. Astfel de determinări sunt posibile numai în cazul variațiilor simțitoare ale concentrațiilor inițiale C_0 , ceea ce, practic, se obține prin fărâmițarea adsorbantului într-o pulbere fină, fapt ce duce la mărirea considerabilă a suprafeței de adsorbție.

Stabilirea echilibrului de adsorbție în soluții este determinată de viteza de difuzie a moleculelor de adsorbat și se intensifică prin agitarea soluției. Aspectul izotermei experimentale în cazul adsorbției monomoleculare din soluții este reprezentat în figura IV.12.

Pentru concentrații de echilibru medii în cazul adsorbanților poroși, datele experimentale sunt redată satisfăcător de ecuația empirică a izotermei de adsorbție dată de Freundlich, care are forma parabolică:

$$\frac{x}{m} = KC^{1/n}, \quad (\text{IV.88})$$

unde x — cantitatea de substanță adsorbită de un gram de adsorbant la temperatura dată; C — concentrația de echilibru a adsorbatului în soluție; K și $1/n$ — constante empirice specifice perechii adsorbant—adsorbat, care în cazul adsorbției din soluții variază între limitele 0,1—0,5. Constanta empirică K reprezintă mărimea adsorbției pentru valoarea unitară a concentrației de echilibru a adsorbatului, iar valoarea subunitară a exponentului fracționar $1/n$ exprimă abaterea izotermei de la o dreaptă.

Ecuația lui Freundlich nu descrie porțiunea inițială practic liniară a izotermei experimentale la concentrații mici (când $1/n$ ar fi egal cu unitatea), precum și palierul orizontal al izotermei la concentrații mari, când curba se apropie asimptotic de mărimea adsorbției la saturarea totală (iar exponentul $1/n$ ar tinde spre 0). Liniarizarea ecuației lui Freundlich prin logaritmare:

$$\lg x = \frac{1}{n} \lg C + \lg K \quad (\text{IV.89})$$

și reprezentarea grafică a dependenței $\lg x = f(\lg C)$ permite determinarea valorilor coeficienților empirici ($\frac{1}{n}$ fiind egal cu tangenta unghiului de înclinare a dreptei, și $\lg K$ cu segmentul tăiat de dreaptă pe axa ordonatelor).

Curbele experimentale sunt redată mai adecvat de izoterma stratului monomolecular de adsorbție a lui Langmuir (vezi (IV.65))

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{kC}{kC + 1}.$$

Izoterma lui Langmuir descrie datele experimentale în domeniul concentrațiilor mici, medii și relativ mari și se suprapune cu izoterma lui Freundlich numai în domeniul concentrațiilor medii. Ea a fost dedusă pentru granița de separație adsorbant solid—gaz, având în bază următoarele ipoteze:

1. Fixarea moleculelor adsorbatului are loc numai pe «centre active» care posedă valențe reziduale.

2. Moleculele adsorbite sunt independente între ele.

3. Saturația fiecărui punct al suprafeței are loc prin adsorbția unei singure molecule.

4. Echilibrul de adsorbție se caracterizează prin egalarea vitezelor de adsorbție și desorbție.

Ecuația lui Langmuir poate descrie numai acele izoterme experimentale care se apropie asimptotic de valoarea maximă de saturație a adsorbției.

Conform teoriei adsorbției polimoleculare BET (Brunauer, Emmett și Teller), elaborată, de asemenea, pentru adsorbția gazelor pe suprafețe solide, stratul de adsorbție se consideră polimolecular și fiecare strat nou molecular de adsorbție începe să se formeze înainte ca stratul anterior să fie complet ocupat. Pentru adsorbția din soluții se folosește următoarea relație de tip BET:

$$\frac{C}{a(C_0 - C)} = \frac{1}{a_\alpha \kappa} + \frac{(\kappa - 1) C/C_0}{a_\alpha} \quad (\text{IV.90})$$

unde: C — concentrația de echilibru a substanței dizolvate; C_0 — concentrația soluției saturate; a — cantitatea de adsorbat raportată la un gram de adsorbant; a_α — cantitatea de adsorbat care se află în stratul monomolecular compact de adsorbție la fel raportată la un gram de adsorbant ($a_\alpha = s_e/W$, unde: s_e — suprafața specifică a adsorbantului; W — suprafața ocupată de un mol de adsorbat în stratul monomolecular compact de adsorbție); κ — constantă.

Izoterma stratului polimolecular de adsorbție BET bazată, ca și izoterma lui Langmuir, pe modelul adsorbției localizate, fără interacțiuni între moleculele adsorbite, descrie mai bine decât izoterma lui Langmuir datele experimentale în domeniul presiunilor (concentrațiilor) relativ mici și medii.

Utilizarea ecuației lui Langmuir la studiul adsorbției din soluții (figura IV.13) permite evaluarea suprafeței specifice a adsorbantului:

$$s_e = \Gamma_{\max} N_A q \quad (\text{IV.91})$$

unde suprafața q ocupată de o moleculă de adsorbat se determină experimental (vezi (IV.67), (IV.85)), prin calcul sau se ia din tabele. Mărimea q poate fi calculată conform formulei propuse de Emmett și Brunauer:

$$q = f_a (M/\rho N_A)^{2/3} \quad (\text{IV.92})$$

unde: M — masa molară; ρ — densitatea substanței lichide sau solide; f_a — un coeficient de împachetare egal în majoritatea cazurilor cu unitatea.

Reprezentarea grafică a dependenței liniare $\frac{C}{a(C_0 - C)} = f(C/C_0)$

conform ecuației tip BET, permite calcularea mărimii a_α . Cunoșcând a_α și suprafața ocupată de molecula adsorbatului pe suprafața adsorbantului, putem calcula suprafața specifică a adsorbantului s_e , m^2/g :

$$s_e = a_\alpha \cdot 10^{-3} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot q \cdot 10^{-20} \quad (\text{IV.93})$$

Menționăm că în toate raționamentele de mai sus s-a neglijat posibilitatea adsorbției solventului pe suprafața adsorbatului solid. Experiența însă arată că izotermele de adsorbție obținute pe adsorbanti perfect uscați (figura IV.17, curba 2) și saturați cu solvent (figura IV.17, curba 1) diferă. Existența căldurii pozitive de umectare care apare întotdeauna la contactarea unui corp solid cu un lichid demonstrează prezența interacțiunii solventului cu suprafața adsorbantă, ca urmare izotermele experimentale, de regulă, sunt izoterme aparente.

Menținerea moleculelor de solvent în stratul de adsorbție micșorează precizia determinării mărimilor Γ_{\max} , δ , s_e , mai eficiente fi-

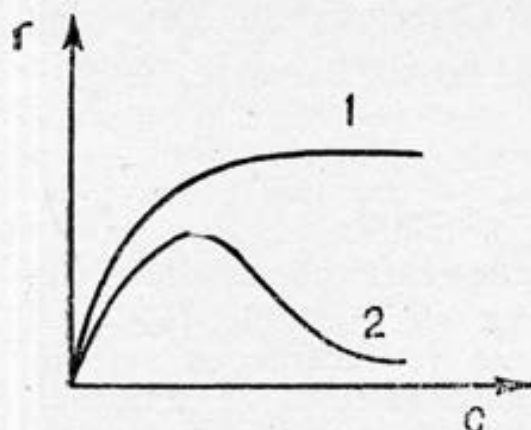
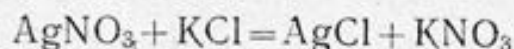


Fig. IV.17. Izoterma adsorbției reale (1) și aparente (2)

ind metodele de studiu al adsorbției la granița de separație solid—gaz.

IV.3.6. Adsorbția electroliților. Schimbul ionic

Adsorbția electroliților tari se manifestă, de regulă, pe suprafețe polare, având un caracter selectiv. În soluțiile electroliților tari pentru ocuparea suprafeței adsorbantului concurează, cel puțin, 3 componenți: solventul și două feluri de ioni, dacă nu vor fi luați în considerație ionii H^+ și OH^- prezenți întotdeauna în soluțiile apoase. Adsorbantul polar cu rețea ionică manifestă preferință față de cationi sau anioni. Conform regulii Paneth-Fayans, pe suprafața precipitatelor se adsorb ioni comuni sau izocori cu cei din rețeaua precipitatului, sau ioni care formează compuși mai greu solubili decât precipitatul primar. Astfel, la obținerea microcristalelor de clorură de argint conform ecuației reacției:



vom obține o suprafață izoelectrică, dacă sărurile $AgNO_3$ și KCl sunt luate în cantități strict echivalente. Activitățile ionilor Ag^+ și Cl^- , fiind exprimate prin relația produsului de solubilitate P_s , vor fi egale între ele: $a_{Ag^+} = a_{Cl^-} = \sqrt{P_s}$; potențialele chimice ale ionilor în fazele lichidă și solidă la echilibru de asemenea vor fi egale:

$$\mu_{Ag^+(l)} = \mu_{Ag^+(s)}; \mu_{Cl^-(l)} = \mu_{Cl^-(s)}$$

În exces de $AgNO_3$:

$$\mu_{Ag^+(l)} = \mu_{Ag^+}^0 + RT \ln a_{Ag^+} > \mu_{Ag^+(s)}$$

și ionii de Ag^+ se vor adsorbi pe suprafața precipitatului până când se va stabili echilibrul electrochimic ($\mu_{\text{Ag}^+(l)} = \mu_{\text{Ag}^+(s)}$), conferindu-i suprafeței sarcină pozitivă.

În mod analogic în exces de KCl

$$(\mu_{\text{Cl}^-(l)} = \mu_{\text{Cl}^-}^0 + RT \ln a_{\text{Cl}^-} > \mu_{\text{Cl}^-(s)})$$

adsorbția Cl^- va avea loc în direcția micșorării potențialului chimic $\mu_{\text{Cl}^-(l)}$ până la atingerea echilibrului electrochimic ($\mu_{\text{Cl}^-(l)} = \mu_{\text{Cl}^-(s)}$), deci suprafața precipitatului se va încărca cu sarcină negativă. În consecință pe suprafața adsorbantului se formează compuși chimici superficiali și fenomenul este privit ca adsorbție chimică. Ionii fixați pe suprafața fazei solide (Ag^+ sau Cl^-) se numesc ioni determinanți de potențial. Suprafața încărcată electric va atrage cu forțe electrostatice ioni cu sarcină contrară, numiți contraioni, dând naștere stratului dublu electric (SDE). Suprafața încărcată electric pozitiv va atrage contraioni de NO_3^- , iar cea negativă contraioni de K^+ (figura IV.18).

Formarea SDE poate fi explicată și prin mecanismul disociativ. Spre exemplu, pentru o valoare foarte mică a $a_{\text{Ag}^+(l)}$ se va respecta inegalitatea $\mu_{\text{Ag}^+(s)} > \mu_{\text{Ag}^+(l)}$, ceea ce va conduce la desorbția ionilor Ag^+ de pe suprafața solidă și încărcarea ei cu sarcină negativă.

Ionii determinanți de potențial care aparțin fazei solide sunt relativ imobili, pe când contraionii stratului dublu electric din faza lichidă atrași prin forțe electrostatice au o mobilitate mărită și manifestă proprietatea de a se schimba în cantități echivalente cu alți ioni din soluție. Schimbul de ioni este un proces stoechiometric, adsorbantii purtând denumirea de schimbători de ioni sau ioniți.

Schimbătorii de ioni pot fi clasificați în substanțe naturale, cum sunt zeoliții (silicați hidratați de aluminiu, metale alcaline și alcalino-pământoase cu structură macromoleculară afânată), și sintetice, cum sunt schimbătorii de ioni minerali permutiții (silicați dubli de aluminiu și sodiu hidratați) sau organici (rășini de policondensare sau polimerizare). Schimbătorii de ioni au un caracter de polielectrolit, matricea lor fiind o rețea tridimensională. Schimbătorii de cationi posedă grupări $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ și se

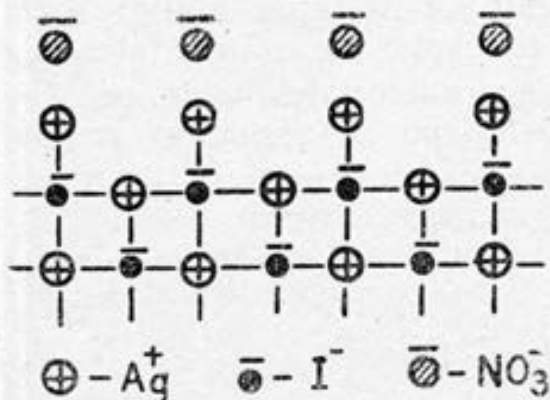
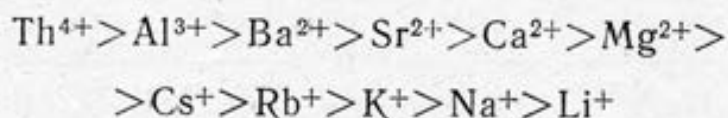


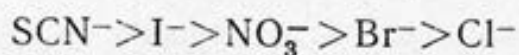
Fig. IV.18. Formarea stratului dublu electric pe suprafața de AgI cristalizat în exces de AgNO_3

numesc cationiți, iar schimbătorii de anioni posedă grupări —NH_2 , —NH și se numesc anioniți.

Reacțiile de schimb fac parte din categoria celor toпочimice și se produc în locuri anumite ale suprafeței adsorbantului, schimbul de ioni fiind determinat de complexul adsorbativ care include totalitatea grupărilor active ale matricei ionitului. Fiind un proces complex, schimbul ionic depinde de numărul și natura grupelor active, fenomenul de complexare, concentrația electrolitului, pH-ul soluției, sarcina ionilor și gradul lor de hidratare. Cu cât e mai mare valența ionului, cu atât mai puternică este atragerea lui de către suprafața cu sarcină opusă a adsorbantului. Capacitatea de adsorbție descrește o dată cu gradul de hidratare a ionilor. Aranjarea ionilor în ordinea capacității de adsorbție duce la formarea șirurilor liotropice de adsorbție pentru cationi:



și pentru anioni:



S-a observat în unele cazuri inversarea șirurilor liotropice ale ionilor cu aceeași sarcină, determinată de deshidratarea lor în procesul de schimb.

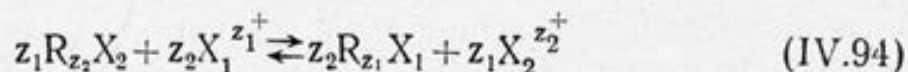
Ionul H^+ nu are o poziție fixă în șirul liotropic. Aceasta se explică prin faptul că complexul adsorbativ al ionilor ia naștere la disocierea grupelor acide de diferită tărie.

În cazul grupărilor active fenolice, carboxilice și a acizilor polisilicici ionul H^+ este strâns legat de restul acid și schimbul de ioni poate avea loc numai începând de la un pH slab bazic. Sărurile acestor acizi disociază ușor și ca urmare ionii H^+ dezlocuiesc ușor acești cationi din soluții neutre. Grupele sulfonice $\text{—SO}_3\text{H}$, caracterizate printr-o disociere ușoară a ionului H^+ , pot fi folosite ca cationiți începând de la $\text{pH}=2$.

Schimbul ionic are o mare importanță în studiul solurilor (pământurilor). Caracterizându-se printr-un schimb cationic, complexul adsorbativ al solului (alumosilicații naturali insolubili și compuși organominerali) fixează îngrășămintele de amoniu și potasiu. Fertilitatea solului depinde de proprietățile lui coloidale, care la rândul lor depind de conținutul ionic al solului.

Conform teoriei lui Nernst, numită «teoria filmului», la granița de fază solid—lichid apare un strat (lichid) imobil de adeziune de grosimea $\delta(10^{-4}\text{—}10^{-5}\text{ m})$, prin care difuzia este un proces încetinit. Viteza procesului de schimb va fi determinată nu numai de difuzia prin stratul lui Nernst, ci și în interiorul granulei ionitului, deci echilibrul se va stabili în timp.

Vom exprima echilibrul de schimb ionic în formă generală prin următoarea ecuație:



Prin aplicarea formei termodinamice a l. a. m. la echilibrul de schimb ionic, Nikolski a obținut următoarea ecuație a izotermei de schimb:

$$\frac{(a_{X_1})_R^{1/z_1}}{(a_{X_2})_R^{1/z_2}} = K \frac{(a_{X_1})_I^{1/z_1}}{(a_{X_2})_I^{1/z_2}} \quad (IV.95)$$

unde: a_i — activitățile corespunzătoare ale ionilor X_1 și X_2 în rășină (R) și în soluție (I); z — sarcina ionilor respectivi de același semn; K — constanta termodinamică de echilibru.

Introducând coeficienții de activitate, vom avea:

$$\frac{(\gamma_{X_1})_R^{1/z_1}}{(\gamma_{X_2})_R^{1/z_2}} \cdot \frac{q_{X_1}^{1/z_1}}{q_{X_2}^{1/z_2}} = K \frac{(\gamma_{X_1})_I^{1/z_1}}{(\gamma_{X_2})_I^{1/z_2}} \frac{C_{X_1}^{1/z_1}}{C_{X_2}^{1/z_2}} \quad (IV.96)$$

unde: q_{X_1} și q_{X_2} — cantitățile ionilor adsorbiți; C_{X_1} și C_{X_2} — concentrațiile corespunzătoare ale ionilor în soluție la echilibru.

Aplicarea l. a. m. necesită cunoașterea activităților ionilor în soluție și rășină. Activitățile ionilor în rășină sunt necunoscute. De aceea Nikolski presupune că raportul coeficienților de activitate a ionilor în rășină e constant la tăria ionică constantă și ecuația de mai sus ia forma:

$$\frac{q_{X_1}^{1/z_1}}{q_{X_2}^{1/z_2}} = K' \frac{(a_{X_1})_I^{1/z_1}}{(a_{X_2})_I^{1/z_2}} \quad (IV.97)$$

unde K' este constanta de schimb ionic. Tăria ionică a soluției nu se modifică esențial ca rezultat al schimbului de ioni, de aceea la tăria ionică constantă sau în soluții diluate în locul activităților ionilor în soluții se folosesc concentrațiile ionilor la echilibru.

Fiind determinată de raportul cantităților de ioni adsorbiți, constanta de schimb ionic are semnificația unui factor de separație cu ajutorul căruia se pot determina eficacitatea ionitului și posibilitatea separărilor cromatografice prin utilizarea schimbătorilor de ioni.

Pentru caracterizarea eficacității ionizilor se mai utilizează capacitatea totală de schimb, care reprezintă cantitatea maximă de ioni exprimată în moli de echivalenți sau milimoli de echivalenți de ioni adsorbiți respectiv de un kg sau un g de schimbător de ioni. Se mai folosește și capacitatea volumetrică exprimată în milimoli de echivalenți adsorbiți de un centimetru cub de ionit imbiat cu apă.

Capacitatea totală de schimb depinde de conținutul ionic al soluției și de pH-ul ei (la ionizi puternic acizi sau bazici capacitatea de schimb nu depinde de pH-ul soluției). De aceea este rațional de

a introduce noțiunea de capacitate de schimb relativă (efectivă) determinată pentru soluția cu compoziția, concentrația și pH-ul constante și bine determinate.

În cazul procesului reversibil de schimb ionic, tratarea cationilor cu acizi tari și anionilor cu baze alcaline va conduce la inversarea procesului și regenerarea ionitului. Când ionitul își pierde capacitatea de schimb, el poate fi ușor regenerat și la tratarea lui cu o soluție concentrată de NaCl.

Adsorbția cu schimb de ioni se folosește pe larg în diferite procese tehnologice: în vopsitorie, la epurarea apelor industriale și reziduale, la purificarea vinurilor și sucurilor, la purificarea și concentrarea substanțelor.

Lucrarea 4

Adsorbția substanțelor tensioactive din soluții la interfața lichid—gaz

Scopul lucrării: construirea izotermei tensiunii superficiale a soluțiilor substanțelor tensioactive la interfața soluție—gaz; determinarea grosimii stratului monomolecular de adsorbție și a suprafeței care revine unei molecule în stratul compact de adsorbție.

Utilajul, materialele și reactivii: instalație pentru măsurarea tensiunii superficiale, balonașe de sticlă, pipete, lichidul cercetat și cel etalon (apa).

Modul de lucru și interpretarea datelor

Din soluția inițială de alcool butilic (propilic sau altă substanță tensioactivă recomandată de profesor), cu concentrația de 0,5 mol/l, prin diluare, se obțin soluții cu concentrațiile 0,25; 0,1; 0,05; 0,020; 0,01; 0,005 mol/l. Utilizând metoda presiunii maxime a bulelor de gaz (sau altă metodă) pentru fiecare soluție cu formula (IV.39) se evaluează tensiunea superficială la limita de separație soluție—gaz.

Valorile σ pentru diferite concentrații ale substanței tensioactive se notează pe grafic și la unirea punctelor se obține izoterma tensiunii superficiale $\sigma = f(C)$.

Construirea izotermei de adsorbție se face după propunerea profesorului prin una din următoarele 2 metode expuse mai sus, utilizând: 1) ecuația izotermei lui Gibbs; 2) ecuația lui Șişkovski.

1. În punctele de curbură maximă a izotermei tensiunii superficiale se duc tangente și cu ecuația (IV.63) se evaluează valoarea adsorbției. Pentru acele porțiuni ale izotermei tensiunii superficiale

unde trasarea tangențelor este dificilă, adsorbția se evaluează cu ecuația (IV.64). Cunoașterea valorilor adsorbției Γ pentru soluții cu diferite concentrații a substanței tensioactive permite trasarea izotermei de adsorbție $\Gamma=f(C)$. Utilizând liniarizarea ecuației lui Langmuir, (figura IV.13), se determină în mod grafic constantele Γ_{\max} și k ale ecuației lui Langmuir și cu formulele (IV.67) și (IV.68), se evaluează respectiv suprafața ocupată de o moleculă q și grosimea stratului monomolecular de adsorbție δ . Rezultatele se introduc în următorul tabel:

Concentrația soluțiilor C , mol/l	z , J/m ²	Γ , mol/m ²	C/Γ	Γ_{\max} , mol/m ²	$q \cdot 10^{20}$, m ²	$\delta \cdot 10^{10}$, m
--	------------------------	-------------------------------	------------	---	---------------------------------------	-------------------------------

2. Pentru soluțiile cu concentrații relativ medii și mari ale substanței tensioactive se trasează graficul $\sigma=f(\ln C)$. Existența unei dependențe liniare între σ și $\ln C$ permite utilizarea ecuației lui Șișkovski pentru construirea izotermei de adsorbție și determinarea parametrilor stratului de adsorbție. Cu acest scop din graficul $\sigma=f(\ln C)$ se determină constantele ecuației lui Langmuir $\Gamma_{\max} = \frac{\sigma_0 B}{RT}$ și $k=1/A$ (figura IV.14) și, utilizând formulele (IV.67)

și (IV.68), se evaluează respectiv mărimile q și δ . Apoi pentru concentrațiile relativ mici ale substanței tensioactive se calculează cu formula lui Șișkovski valorile tensiunilor superficiale σ . Dacă aceste valori sunt egale cu valorile experimentale ale tensiunilor superficiale, ecuația lui Șișkovski este aplicabilă și în domeniul concentrațiilor mici, și deci înlocuind în ecuația lui Langmuir (IV.65) mărimea constantelor Γ_{\max} și k determinate din graficul $\sigma=f(\ln C)$, calculăm adsorbția Γ pentru soluțiile cercetate și construim izoterma de adsorbție. Datele experimentale și calculate se introduc în următorul tabel:

Concentrația soluțiilor C , mol/l	σ , J/m ²	$\ln C$	Γ_{\max} , mol/m ²	k	Γ , mol/m ²	$q \cdot 10^{20}$, m ²	$\delta \cdot 10^{10}$, m
--	--------------------------------	---------	---	-----	-------------------------------	---------------------------------------	-------------------------------

Utilizând izoterma tensiunii superficiale, putem construi izoterma de stare a stratului monomolecular de adsorbție (după propunerea profesorului). Pentru aceasta prin una din metodele descrise mai sus construim izoterma de adsorbție și cu formula (IV.82), calculăm suprafața ce revine unui mol de adsorbat în stratul de adsorbție. Din izoterma tensiunii superficiale determinăm presiunea gazului bidimensional $\pi=\sigma_0-\sigma$ pentru acele concentrații pentru care au fost calculate mărimile Γ și $s=\frac{1}{\Gamma}$.

Din datele obținute construim izoterma stratului monomolecular de adsorbție. Datele le introducem în următorul tabel:

Concentrația, soluțiilor C , mol/l	σ , J/m ²	Γ , mol/m ²	π , N/m	s , m ²
--	-----------------------------	-------------------------------	-------------	----------------------

Lucrarea 5

Studiul capacității de adsorbție (activității superficiale) a substanțelor tensioactive care aparțin unei serii omoloage

Scopul lucrării: construirea izotermelor tensiunii superficiale și de adsorbție pentru soluțiile apoase ale alcoolilor alifatici; determinarea raportului activităților superficiale pentru termenii consecutivi din seria omoloagă, determinarea suprafeței care revine unei molecule de adsorbat în stratul de adsorbție saturat și a grosimii stratului de adsorbție.

Utilajul, materialele și reactivii: instalație pentru măsurarea tensiunii superficiale, biurete, balonașe cu capacitatea de 50 ml, soluții apoase ale alcoolilor propilic, butilic, pentilic.

Modul de lucru și interpretarea datelor

Utilizând una din metodele indicate de profesor, se determină tensiunea superficială a soluțiilor alcoolilor alifatici cu concentrațiile 0,2; 0,15; 0,1; 0,05; 0,025 mol/l obținute prin diluarea cu apă a soluțiilor inițiale. Pentru fiecare alcool alifatic se construiește izoterma de adsorbție și se determină valoarea adsorbției maxime Γ_{\max} (vezi lucrarea IV.4). Trasând tangente la curbele izotermelor tensiunii superficiale în punctele cu concentrația nulă a substanțelor tensioactive și $\sigma = \sigma_0$, se determină activitatea superficială:

$$G = - \left(\frac{d\sigma}{dC} \right)_{C \rightarrow 0}, (G_n, G_{n+1}, G_{n+2})$$

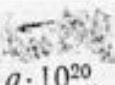
și raportul activităților superficiale pentru termenii succesivi ai seriei omoloage. Egalitatea

$$\frac{G_{n+2}}{G_{n+1}} = \frac{G_{n+1}}{G_n}$$

denotă valabilitatea regulii Traube-Duclaux. Cu formulele (IV.67) și (IV.68) se evaluează suprafața care revine unei molecule de adsorbat în stratul de adsorbție saturat și, respectiv, grosimea stra-

tului de adsorbție δ . Valorile obținute se compară cu cele tabelate (valoarea grosimii stratului de adsorbție saturat crește cu $(1,3—1,5) \cdot 10^{-10}$ m la mărirea catenei de hidrocarbură cu o grupă $—CH_2—$, iar suprafața moleculară a alcoolilor alifatici monobazici în stratul compact de adsorbție nu depinde de numărul atomilor de carbon din catena hidrocarburii, fiind o mărime caracteristică pentru grupa hidrofilă a substanței tensioactive).

Datele se introduc în tabel.

Concentrația soluțiilor de alcool, mol/l	$\sigma_{1g},$ J/m ²	$G =$ $= - \left(\frac{d\sigma}{dC} \right)_{C \rightarrow 0}$	$\Gamma,$ mol/m ²	$\Gamma_{max},$ mol/m ²	 $q \cdot 10^{20},$ m ²	$\delta \cdot 10^{10},$ m
--	------------------------------------	--	---------------------------------	---------------------------------------	---	------------------------------

Lucrarea 6

Adsorbția substanțelor tensioactive

din soluții pe suprafața unui adsorbant solid.

Determinarea suprafeței specifice a adsorbantului

Scopul lucrării: trasarea izotermei de adsorbție a substanței tensioactive din soluția apoasă pe suprafața cărbunelui activ și determinarea adsorbției maxime; evaluarea suprafeței specifice a adsorbantului.

Utilajul, materialele și reactivii: instalație pentru măsurarea tensiunii superficiale, balanță tehnico-analitică cu greutăți, 12 balonașe cu capacitatea de 50 ml, 6 pâlnii, biurele și pipete, cărbune activ, hârtie de filtru.

Modul de lucru și interpretarea datelor

Prin metoda presiunii maxime a bulelor de gaz (sau prin metoda ascensiunii capilare) se determină tensiunea superficială a unei serii de soluții de alcool butilic în apă cu concentrațiile 0,5; 0,25; 0,1; 0,05; 0,02; 0,01 mol/l. Se trasează izoterma tensiunii superficiale $\sigma = f(C_0)$ (vezi lucrarea IV.4).

În balonașe se toarnă câte 25 ml din soluțiile inițiale, unde se introduc câte 1 g de cărbune activ dispersat într-o pulbere fină. Soluțiile se agită periodic timp de 1—1,5 ore până la stabilirea echilibrului de adsorbție. După depunerea cărbunelui, soluțiile se filtrează și se află tensiunea superficială a soluțiilor prin aceeași metodă. Utilizând izoterma tensiunii superficiale $\sigma = f(C_0)$ ca grafic de calibrare, se determină concentrațiile de echilibru C ale alcoolului butilic (după adsorbția pe cărbunele activ) și se evaluează mărimea adsorbției alcoolului butilic pe cărbunele activ cu relația

(IV.87). Se trasează apoi izoterma de adsorbție $\Gamma = f(C)$ și din dependența grafică $\frac{C}{\Gamma} = f(C)$ (figura IV.13) se determină Γ_{\max} , mol/g. Calculând numărul de molecule adsorbite la saturație pe un gram de cărbune activ $\Gamma_{\max} N_A$ și utilizând suprafața q ocupată de o moleculă de alcool butilic, evaluată în lucrarea 4, determinăm suprafața specifică a adsorbantului s_e :

$$s_e = \Gamma_{\max} N_A q \text{ (m}^2\text{/g)}$$

Datele se introduc în tabelul:

Până la adsorbție			După adsorbție			Γ , mol/g	Γ_{\max} , mol/g
C_0 , mol/l	denivelarea maximă a li- chidului h în tubul mano- metrului, mm	σ_{lg} , J/m ²	denivelarea maximă a li- chidului h în tubul mano- metrului, mm	σ_{lg} , J/m ²	C , mol/l		

Lucrarea 7

Adsorbția acizilor organici din soluții pe suprafața adsorbanților solizi

Scopul lucrării: construirea izotermei de adsorbție, determinarea constantelor ecuației empirice a lui Freundlich, compararea activității adsorbitive a diferiților acizi organici monobazici pe cărbunele activ.

Utilajul, materialele și reactivii: balanță tehnică cu greutateți, scuturător, 12 balonașe cu capacitatea de 100 ml, 6 pâlnii, biurete, pipete, soluție de acid acetic, un alt acid organic recomandat de profesor, soluție de NaOH, fenoltfaleină, cărbune activ, hârtie de filtru.

Modul de lucru și interpretarea datelor

Prin diluarea soluției de acid acetic cu concentrația de 0,5 mol/l se obțin soluții cu concentrațiile 0,4; 0,3; 0,2; 0,1; 0,05 mol/l conform tabelului:

Volumul apei, ml	0	20	40	60	80	90
Volumul soluției de acid acetic, ml	100	80	60	40	20	10
Concentrația soluției C_0 , mol/l						

În 6 balonașe de sticlă se introduc câte 50 ml din fiecare soluție și câte 1 g de cărbune activ dispersat fin și cântărit la o balanță tehnică. Balonașele se agită periodic 20 min, utilizând scuturătorul. Timpul necesar pentru stabilirea echilibrului se utilizează pentru determinarea concentrațiilor exacte C_0 ale soluțiilor inițiale prin titrarea lor cu o soluție de NaOH cu concentrația de 0,1 mol/l, folosind drept indicator fenolftaleină. Apoi în 6 balonașe uscate se filtrează soluțiile cu cărbune activ, iar filtratul (primele porții se aruncă) se titrează cu aceeași soluție de NaOH, luând din fiecare soluție volume egale cu cele folosite la titrarea inițială. Fiecare probă se titrează de 2—3 ori și se determină valoarea medie a concentrațiilor inițiale C_0 și de echilibru C .

Adsorbția x se determină cu formula:

$$x = \frac{(C_0 - C)V}{m \cdot 1000} \quad (\text{IV.87})$$

unde V este volumul soluției de acid acetic, ml, în care s-a petrecut adsorbția. Se trasează izoterma de adsorbție $x = f(C)$. Pentru evaluarea constantelor K și $1/n$ ale ecuației lui Freundlich $x = KC^{1/n}$ se folosește reprezentarea grafică $\lg x = f(\lg C)$. Din panta dreptei obținute și ordonata la origine se pot calcula valorile K și n (figura IV.19). Utilizând constantele K și n , se deduce mărimea adsorbției x cu formula lui Freundlich, se trasează izoterma adsorbției și se compară valorile adsorbției calculate și determinate experimental. Aplicând ecuația lui Freundlich și constantele empirice K și n , se poate evalua x/m pentru orice valoare a argumentului C .

Ecuația lui Freundlich este valabilă în domeniul concentrațiilor medii. La concentrații mici de adsorbat, $1/n \cong 1$ și x crește liniar o dată cu concentrația adsorbatului. La concentrații mari de adsorbat, $1/n \cong 0$ și adsorbția x va atinge o mărime maximă. Cu cât mai ușor (adică la concentrații mai mici de adsorbat) se atinge limita de saturare, cu atât este mai mare activitatea adsorbțivă a adsorbatului și deci este mai mică valoarea exponentului $1/n$. Într-adevăr, activitatea superficială a acizilor organici crește în seria omoologă (regula lui Traube-Duclaux), iar exponentul $1/n$ determinat experimental pentru seria acid acetic—acid valerianic scade de

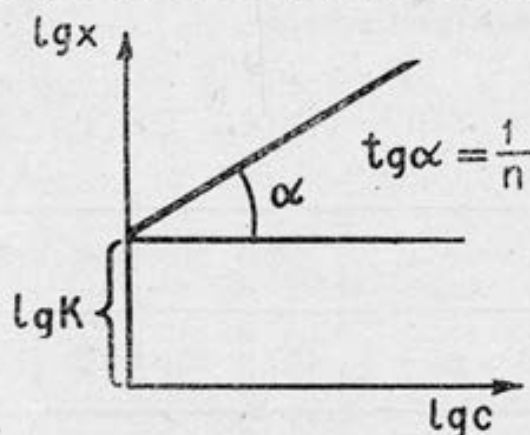


Fig. IV.19. Determinarea constantelor empirice ale ecuației lui Freundlich

la 0,5 până la 0,23. Evident constanta K va crește în seria omo-
loagă.

Se recomandă studiul paralel al adsorbției unui alt acid orga-
nic monobazic (după alegerea profesorului), utilizând același mod
de lucru și de interpretare a datelor experimentale pentru docu-
mentarea valabilității ecuației empirice a lui Freundlich în aprecie-
rea activității adsorbitive și, prin urmare, a eficacității procesului de
adsorbție.

Datele se introduc în următorul tabel:

Până la adsorbție		După adsorbție				
V_{NaOH} , ml	$C_0 \text{ CH}_3\text{COOH}$, mol/l	V_{NaOH} , ml	$C_{\text{CH}_3\text{COOH}}$, mol/l	x , mol/g	$\lg x$	$\lg C$

Lucrarea 8

Adsorbția coloranților din soluții apoase pe suprafața cărbunilor activi

Scopul lucrării: studiul adsorbției albastrului de metilen
($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) pe suprafața cărbu-
nilor activi prin metoda fotocolorimetri-
că, verificarea ecuației empirice a lui
Freundlich pentru studiul adsorbției co-
loranților din soluții, determinarea cons-
tantei empirice ale formulei lui Fre-
undlich.

Utilajul, materialele și reactivii: fotocolori-
metru, scuturător, centrifugă, cântar analitic cu greutate, pipete,
flacoane cu capacitatea de 150 ml, balon cotat cu capacitatea de
250 ml, albastru de metilen, cărbune activ.

Modul de lucru și interpretarea datelor

Se cântăresc 0,1 g albastru de metilen la o balanță analitică și
se dizolvă cu apă distilată într-un balon cotat cu capacitatea de
250 ml. În 5 balonașe uscate și numerotate se toarnă câte 100 ml
apă distilată, apoi în primul balonaș se introduc 100 ml din solu-
ția inițială, se amestecă bine și se scot 100 ml soluție care se in-
troduc în balonașul 2. Din balonașul 2 se scot iarăși 100 ml soluție
care se introduc în balonașul 3. Astfel prin diluări succesive se
prepară și celelalte soluții. În 6 balonașe uscate se introduc câte
50 ml din soluțiile obținute, inclusiv din soluția inițială, și câte
0,1 g (sau 0,05 g) cărbune activ dispersat într-o pulbere fină. So-
luțiile se agită cu un scuturător timp de 15 min și se lasă 30 min
pentru stabilirea echilibrului. După stabilirea echilibrului, separarea
cărbunelui se face prin centrifugare timp de 2—3 min (sau prin

filtrare), apoi soluțiile limpezite (omogene) se trec atent cu pipeta în flacoane uscate. Concentrațiile inițiale ale colorantului C_0 și cele de echilibru C se determină prin metoda fotocolorimetrică. Conform formulei lui Lambert-Beer, densitatea optică D a soluției este proporțională cu concentrația soluției C , mol/l, grosimea stratului, adsorbant l , cm, și cu coeficientul molar de extincție ϵ , $l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$:

$$D = \lg \frac{I_0}{I_t} = \epsilon C l \quad (\text{IV.98})$$

unde: I_0 — intensitatea radiațiilor incidente; I_t — intensitatea radiațiilor transmise. Dacă soluțiile cercetate nu prezintă abateri de la formula (IV.98), atunci ea poate fi aplicată la determinarea concentrațiilor soluțiilor respective. Cunoscând coeficientul molar de extincție al albastrului de metilen (sau al altui colorant) și poziția maximului de adsorbție prin măsurarea densității optice, se determină concentrațiile inițiale C_0 și de echilibru C ale colorantului, utilizând ecuația (IV.98). Cu formula (IV.87) se evaluează mărimea adsorbției. Atunci când caracteristicile optice ale colorantului sunt necunoscute, în prealabil se fac măsurări colorimetrice pentru alegerea filtrului de lumină. În acest scop se măsoară densitatea optică a unei soluții diluate de colorant, utilizând toate filtrele de lumină ale colorimetrului. Se alege acel filtru de lumină pentru care densitatea optică a soluției cercetate va fi maximă. Apoi se măsoară densitățile optice ale soluțiilor inițiale cu concentrații cunoscute C_0 și se trasează graficul de calibrare $D = f(C_0)$ care trebuie să reprezinte o linie dreaptă. Concentrațiile de echilibru C ale colorantului se determină conform graficului de calibrare în baza valorilor densităților optice ale soluțiilor la echilibru (după adsorbție). Cu formula (IV.87) se evaluează mărimea adsorbției $x = \Gamma$, iar cu raportul $\frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100\%$ se determină căpa-

citatea de adsorbție, adică ce parte exprimată în procente din cantitatea inițială de colorant a fost adsorbită.

Rezultatele obținute se reprezintă pe grafic, notând pe abscisă concentrația colorantului la echilibru, iar pe ordonată cantitatea x de colorant adsorbit. Pentru a verifica valabilitatea ecuației lui Freundlich, se trasează graficul dependenței logaritmice $\lg x = f(\lg C)$ și se determină valorile constantelor K și n . Utilizând valorile constantelor empirice K și n și ecuația (IV.88), se va trasa izoterma de adsorbție, care se va compara cu izoterma experimentală, în vederea stabilirii în ce măsură se verifică formula lui Freundlich.

Datele se introduc în tabel.

Până la adsorbție		După adsorbție					
C_0 , mol/l	D	D'	C , mol/l	x , mol/g	$\lg x$	$\lg C$	$\frac{C_0 - C}{C_0} 100, \%$

Studiul adsorbției de schimb prin metoda potențiometrică

Scopul lucrării: trasarea curbei de titrare a ionitului și determinarea capacității de schimb la diferite valori ale pH-ului.

Utilajul, materialele și reactivii: pH-metru, un creuzet filtrant (sau o coloană de separare), biuretă, pipete, 10 balonașe de sticlă cu dopuri șlefuite, soluții tampon, soluție de NaCl (0,2 n), soluție de HCl (0,05 n), soluție de NaOH (0,1 n), soluție de HCl (0,1 n).

Examinarea curbelor de titrare a schimbătorilor de ioni permite determinarea categoriei la care aparține ionitul, numărul de grupe active și capacitatea de schimb a ionitului pentru diferite valori ale pH-ului. Curbele de titrare ale rășinilor sunt analoage curbelor de titrare ale acizilor și hidroxizilor solubili. În figura IV.20, care exprimă variația capacității de schimb cu pH-ul (pOH), curba I se referă la ionii monofuncționali cu proprietăți puternic acide sau puternic bazice, curba II cu proprietățile slab acide sau slab bazice, curba III aparține ionilor bifuncționali cu proprietăți puternic și slab acide sau bazice, iar curba IV ionilor polifuncționali (alumosilicaților, solului), capacitatea de schimb a cărora crește o dată cu creșterea pH-ului (pOH).

Mărirea pH (pOH) duce la disocierea grupelor active acide (bazice), mărind și capacitatea de schimb a ionitului. Cationii puternic acizi participă la schimbul ionic începând cu mediul acid și atingând mărimea maximă a capacității de schimb de asemenea în mediul acid, pe când la cationii slab acizi capacitatea de schimb este mică și chiar nulă în mediul acid și crește în mediu al-

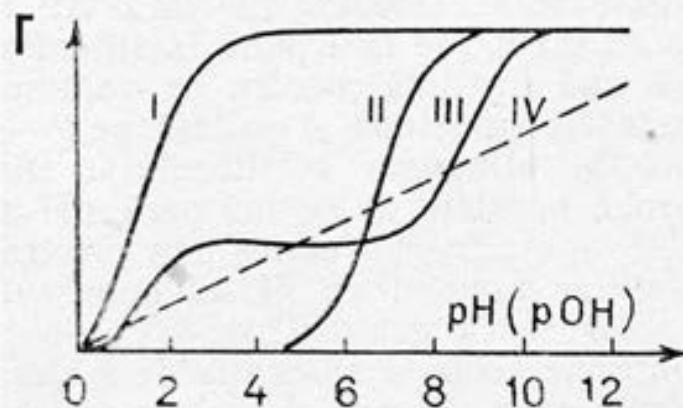


Fig. IV.20. Variația capacității de schimb a ionitului de diferite natură cu pH (pOH)

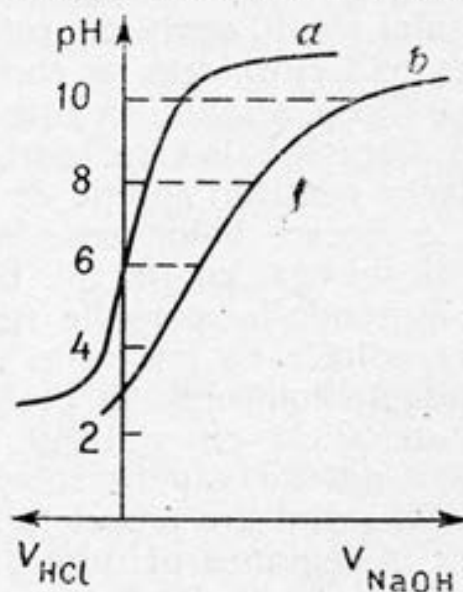


Fig. IV.21. Curbele de titrare a sării (a) și a ionitului în prezența sării (b)

calin în urma disocierii grupelor active acide. Raționamente analoage pot fi făcute și pentru anioniți.

Echilibrul de schimb ionic între faza solidă a ionitului și soluția cu o concentrație constantă de electrolit (sare) poate fi atins într-un timp aproape de 24 ore pentru ioniți puternic acizi sau bazici și aproximativ o săptămână pentru cei slab acizi sau slab bazici. Dacă vom titra așa un amestec la echilibru și vom compara curba de titrare a electrolitului (*a*) și a electrolitului în prezența ionitului (*b*) (figura IV.21), vom observa că curba de titrare a sării în prezența ionitului este deplasată spre dreapta față de curba de titrare a sării pure. Distanța dintre curbe luată pe axa abscisei la un pH constant exprimată în milimoli de echivalenți de NaOH (milimoli de echivalenți de cationi care au participat în procesul de schimb al unui gram de ionit) reprezintă capacitatea de schimb Γ a ionitului la pH-ul respectiv:

$$\Gamma = \frac{C(V_2 - V_1)}{1000 m} \quad (\text{mmol/g}) \quad (\text{IV.99})$$

unde: V_2 — numărul de ml de NaOH care s-au consumat la titrare în prezența ionitului; V_1 — fără ionit; C — concentrația normală a soluției de NaOH, concentrația molară a echivalentului exprimată în mmol/l; m — masa ionitului.

Modul de lucru

În 10 balonașe de sticlă cu dopuri șlefuite (cu capacitatea de 200 ml) se introduc câte 1 g de ionit cu proprietăți acide în formă hidrogenică. Cântărirea se face cu precizie de 1 mg. Pentru trecerea ionitului în formă hidrogenică printr-un creuzet filtrant cu cationit se trece o soluție de HCl 0,05 n până când concentrația filtratului va fi egală cu concentrația soluției inițiale. Ionitul tratat cu acid clorhidric se spală cu apă distilată până la proba negativă (lipsa acidului în filtrat), după care se usucă.

În fiecare balon se toarnă câte 50 ml soluție de NaCl 0,2 n și diferite cantități soluție de NaOH 0,1 n (de la 1 până la 10 cm³). Apoi în fiecare balon se adaugă apă distilată, pentru ca volumul total să fie egal cu 100 ml. Balonașele se astupă și se lasă pe 2—3 zile, agitându-le periodic (până la atingerea echilibrului). Din fiecare soluție se iau câte 3 probe paralele și se măsoară pH-ul în prezența ionitului. În prealabil se efectuează etalonarea electrodului de sticlă cu ajutorul soluțiilor tampon cu pH-ul cunoscut. În baza datelor experimentale se trasează graficul $\text{pH} = f(V_{\text{NaOH}})$. Dacă cationitul are proprietăți puternic acide și adsorbția de schimb are loc în regiunea pH-ului puternic acid, titrarea se face uneori cu o soluție de acid. Pentru a obține curba de titrare a soluției sării, la 50 ml soluție de NaCl 0,2 n, se adaugă (50 — V ml NaOH) ml H₂O și se măsoară pH-ul după fiecare porție de soluție de NaOH 0,1 n adăugată. Curbele de titrare a sării pure *a* și a sării în prezen-

la cationitului b , se trasează pe același grafic (figura IV.21). După diferența valorilor volumului de NaOH care se referă la aceeași valoare a ordonatei se calculează capacitatea de schimb a ionitului conform ecuației (IV.99). Determinând diferențele $V_2 - V_1$ peste fiecare 0,5 unități de pH și evaluând capacitatea de schimb, se va analiza variația capacității de schimb cu pH-ul.

Datele se expun în tabel:

Nr. balonă- șului	V_{NaCl} , ml	$V_{\text{H}_2\text{O}}$, ml	V_{NaOH} , ml	pH	pH-ul după ad- sorbție	pH+ 0,5 pH	$V_2 - V_1$, ml	Γ , mmol/g
----------------------	---------------------------	----------------------------------	---------------------------	----	------------------------------	---------------	---------------------	-------------------

Lucrarea 10

Studiul echilibrului adsorbției de schimb

Scopul lucrării: determinarea constantei echilibrului de schimb ionic și a capacității totale de schimb a unui cationit.

Utilajul, materialele și reactivii: balanța tehnico-analitică, 5 g de cationit, 10 balonașe de sticlă cu capacitatea de 100 ml, biuretă, pipete, soluție de NaOH 0,02 n, soluție de KCl 0,1 n.

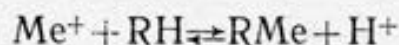
Modul de lucru și interpretarea datelor

În 10 flacoane se introduc câte 0,5 g de cationit și se adaugă volume diferite soluție de KCl 0,1 n, începând de la 50 ml până la 5 ml (micșorând consecutiv volumul soluției sării cu 5 ml) și apă distilată, astfel încât volumul total să fie egal cu 50 ml. Soluțiile se agită periodic timp de 24 ore, până la atingerea echilibrului. Concentrațiile inițiale ale soluțiilor obținute se determină cu formula:

$$C = \frac{C_{\text{KCl}} V_{\text{KCl}}}{V_{\text{KCl}} + V_{\text{H}_2\text{O}}}$$

După stabilirea echilibrului din fiecare balon se iau câte 10 ml soluție și se titrează cu soluție de NaOH 0,02 n.

În cazul ionilor monovalenți în soluție la echilibru are loc reacția:



caracterizată prin constanta de echilibru

$$K = \frac{[\text{RMe}][\text{H}^+]}{[\text{RH}][\text{Me}^+]} \quad (\text{IV.100})$$

Notând prin b_m capacitatea de schimb a rășinii exprimată în milimoli de echivalenți la 0,5 g ionit; C_0 — cantitatea inițială a sării (milimoli de echivalenți); b — cantitatea de ioni care au participat la reacția de schimb (mmoli de echivalenți), vom obține

$$K = \frac{b^2}{(C_0 - b)(b_m - b)} \quad (\text{IV.101})$$

sau

$$\frac{b_m - b}{b} = \frac{1}{K} \frac{b}{(C_0 - b)}$$

Prin divizarea la b_m , obținem:

$$\frac{1}{b} = \frac{1}{b_m} + \frac{1}{K b_m} \frac{b}{C_0 - b} \quad (\text{IV.102})$$

Cunoscând mărimea C_0 și cantitatea ionilor de hidrogen dezlocuit la echilibru b , determinată prin titrare, din dependența liniară $\frac{1}{b} = f\left(\frac{b}{C_0 - b}\right)$, se calculează valoarea constantei de echilibru K și capacitatea de schimb b_m care se recalculează referitor la un gram de ionit (figura IV.22).

Datele se introduc în tabel

Nr. balo- nașului	V_{KCl} , ml	$V_{\text{H}_2\text{O}}$, ml	C_0 , mmol	b , mmol	$1/b$, mmol ⁻¹	$(C_0 - b)$ mmol	$\frac{b}{C_0 - b}$	K
----------------------	--------------------------	----------------------------------	--------------	------------	-------------------------------	---------------------	---------------------	-----

Valoarea constantei de echilibru se va evalua pentru fiecare concentrație cu formula (IV.101), utilizând mărimea grafică b_m , după care se va calcula media aritmetică K_m .

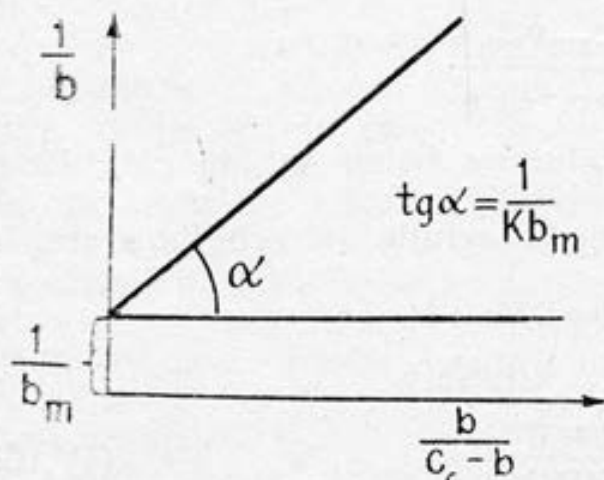


Fig. IV.22. Determinarea grafică a constantei de schimb ionic

Capitolul IV.4

OBȚINEREA ȘI PURIFICAREA SISTEMELOR COLOIDALE

Intrucât sistemele coloidale după gradul de dispersie ocupă o poziție intermediară între dispersiile grosiere și cele moleculare, ele pot fi obținute pe două căi: prin condensarea (agregarea) moleculelor și ionilor din soluție în particule coloidale și prin dispersarea (fărâmițarea) particulelor grosiere în particule mici de dimensiuni coloidale.

Condițiile necesare pentru obținerea unui sol liofob, independent de metoda de obținere, sunt: insolubilitatea sau solubilitatea mică a fazei disperse în mediu de dispersie și prezența stabilizatorului, pentru a împiedica agregarea particulelor mici în particule mari în procesul de dispersare și creșterea lor în procesul de condensare.

IV.4.1. Prepararea solilor liofobi prin condensare

Procesul de formare a unei faze condensate cristaline într-un mediu lichid sau lichide într-un mediu gazos decurge în două etape: 1) apariția germenilor (nucleelor) de cristalizare sau condensare, proces numit germinare și caracterizat cu viteza u_1 , 2) creșterea germenilor, caracterizată prin viteza u_2 . Apariția fazei noi poate fi privită ca un proces de condensare eterogenă, când urmele de praf sau alte impurități servesc drept germeni de condensare sau ca proces de condensare omogenă pe suprafața germenilor de condensare formați în urma fenomenelor de fluctuație.

Pentru ca nucleele formate în urma procesului de germinare să nu dispară (conform legii lui Thomson) și pentru a favoriza creșterea nucleelor, este necesară menținerea în sistem a unei stări metastabile de înaltă suprasaturare, caracterizată prin raportul de suprasaturare γ :

$$\gamma = \frac{p_{ss}}{p_s} \text{ și } \gamma = \frac{C_{ss}}{C_s} \quad (\text{IV.103})$$

unde: p_s — presiunea vaporilor saturați deasupra suprafeței plane a lichidului; p_{ss} — presiunea vaporilor suprasaturați; C_s — solubilitatea fazei solide (concentrația soluției saturate); C_{ss} — concentrația soluției suprasaturate.

Viteza de apariție a germenilor u_1 crește o dată cu creșterea gradului de suprasaturare.

Conform relației empirice a lui Weimarn:

$$u_1 = \text{const} \frac{C_{ss} - C_s}{C_s} \quad (\text{IV.104})$$

și crește o dată cu mărirea concentrației de suprasaturare și micșorarea solubilității. Considerând apariția germenilor un fenomen de fluctuație, Volmer corelează viteza u_1 cu probabilitatea fluctuațiilor de densitate P :

$$P = \text{const} \cdot e^{-\Delta G/RT} \quad (\text{IV.105})$$

unde ΔG este variația entalpiei libere în procesul dat, și exprimă viteza de germinare prin următoarea relație:

$$u_1 = k e^{-\Delta G/RT} \quad (\text{IV.106})$$

unde k este o constantă.

Din punct de vedere termodinamic, apariția fazei noi într-un sistem omogen va fi însoțită de o schimbare a entalpiei libere a sistemului. Formarea și creșterea germenilor fazei noi este un proces spontan de trecere din starea metastabilă de suprasaturare în starea stabilă a fazei condensate, cu excepția primei etape a apariției germenilor și creșterii lor până la o rază critică, proces acompaniat de mărirea entalpiei libere în urma apariției suprafeței noi. Variația energiei lui Gibbs la formarea unei picături cu raza r într-un proces izoterm reversibil de condensare se va exprima prin relația:

$$\Delta G = \frac{V}{V_m} (\mu_l - \mu_g) + \sigma_s = n (\mu_l - \mu_g) + E_s \quad (\text{IV.107})$$

unde: V — volumul picăturii; V_m — volumul molar al lichidului; n — numărul de moli ai substanței condensate; E_s — energia superficială. Pentru forma sferică a picăturii formula (IV.107) devine

$$\Delta G = \frac{4/3\pi r^3}{V_m} (\mu_l - \mu_g) + 4\pi r^2 \sigma \quad (\text{IV.108})$$

Primul termen din membrul drept al ecuației are o valoare negativă în condițiile de suprasaturare, pe când termenul al doilea este întotdeauna pozitiv. De aici rezultă că funcția $\Delta G = f(r)$ se caracterizează printr-un punct extremal pentru o rază critică r_{cr} . Ecuația care exprimă condițiile punctului extremal va fi:

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial r} = \frac{4\pi r_{cr}^2}{V_m} (\mu_l - \mu_g) + 8\pi r_{cr} \sigma = 0 \quad (\text{IV.109})$$

unde

$$\mu_g - \mu_l = \frac{2\sigma V_m}{r_{cr}} \quad (\text{IV.110})$$

Exprimând potențialele chimice prin presiunile de vapori respective, vom obține ecuația lui Thomson:

$$\ln \frac{p_{ss}}{p_s} = \frac{V_m}{RT} \cdot \frac{2\sigma}{r_{cr}} \quad (\text{IV.111})$$

Rezultă că presiunea vaporilor suprasaturați deasupra germenului cu rază critică este egală cu presiunea vaporilor saturați deasupra suprafeței curbate a germenului cu raza critică $p_{ss}=p_{cr}=p_d$. Aspectul curbei $\Delta G=f(r)$ (figura IV.23) indică o valoare maximă pentru $\Delta G_{cr} \left(\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial r^2} < 0 \right)$.

Apariția germenilor cu rază mai mică decât cea critică din punct de vedere termodinamic nu este justificată, din care cauză procesul apariției și creșterii germenilor fazei noi până la $r=r_{cr}$ a fost numit de către Gibbs paradox termodinamic. Întrucât r_{cr} are valori între 1–100 nm, procesul de apariție și creștere al germenilor până la $r=r_{cr}$ nu poate fi explicat pornind din considerente termodinamice, realizându-se într-un mediu omogen conform mecanismului fluctuațiilor. În punctul maxim al funcției $\Delta G=f(r)$ (figura IV.23) sistemul este nestabil și se caracterizează prin egalarea a două tendințe: de apariție și dispariție a germenilor cu $r=r_{cr}$. La o presiune de vaporii mai mică decât p_{cr} apariția germenilor este însoțită de procesul spontan de evaporare (conform legii lui Thomson). La o presiune de vaporii mai mare decât p_{cr} ($p_{ss} > p_d$) are loc creșterea spontană a germenilor.

Variația maximă a energiei lui Gibbs în procesul de apariție a germenilor fazei noi cu $r=r_{cr}$ se va deduce din relațiile (IV.108) și (IV.110):

$$\Delta G_{cr} = \frac{4/3\pi r_{cr}^3}{V_m} \left(- \frac{2\sigma V_m}{r_{cr}} \right) + 4\pi r_{cr}^2 \sigma = \frac{1}{3} E_{s, cr} \quad (\text{IV.112})$$

Deci bariera energetică a procesului de apariție a fazei noi este determinată numai de 1/3 din energia superficială a germenilor cu $r=r_{cr}$, celelalte 2/3 fiind compensate de componenta $n(\mu_l -$

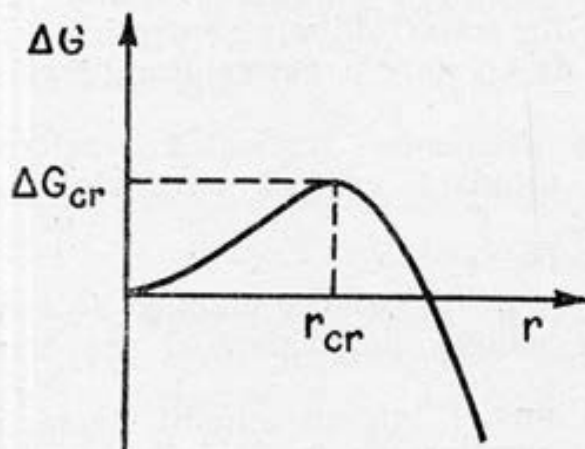


Fig. IV.23. Variația energiei lui Gibbs de formare a fazei noi cu raza particulelor

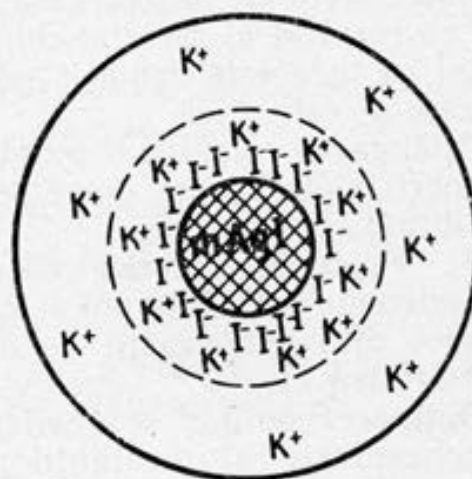


Fig. IV.24. Schema de structură a unei micle dintr-un sol de iodură de argint

$-\mu_g) < 0$ a transformării de fază convenabilă din punct de vedere termodinamic în condițiile de suprasaturare. Relația (IV.112) este valabilă atât pentru condensarea omogenă, cât și pentru cea eterogenă. Conform teoriei lui Weimarn-Volmer, germenii de condensare apar la o valoare considerabilă a raportului de suprasaturare, cu atât mai mare, cu cât mai mică este raza germenului (legea lui Thomson). Apariția fazei noi (conform datelor experimentale) la un raport de suprasaturare mai mic decât cel prevăzut de teoria lui Weimarn-Volmer este motivat prin faptul că, practic, impuritățile infime din sistem inițiază germinarea. La obținerea sistemelor coloidale atât în cazul condensării omogene, cât și condensării eterogene ΔG_{cr} se micșorează sub influența tuturor factorilor care duc la micșorarea tensiunii superficiale (umectarea, adsorbția moleculară și ionică). Totodată valoarea pozitivă a entropiei de germinare contribuie, de asemenea, la micșorarea barierei energetice ΔG_{cr} .

Conform mecanismului de creștere a germenilor de cristalizare prin difuzie, viteza procesului se exprimă prin legea lui Fick:

$$u_2 = \frac{Ds}{\delta} (C_{ss} - C_s) \quad (\text{IV.113})$$

unde: D — coeficientul de difuzie; s — suprafața cristalului; δ — grosimea stratului de lichid prin care are loc difuzia ionilor sau moleculelor spre centrele de cristalizare.

Valorile vitezelor de apariție u_1 și de creștere u_2 a germenilor de cristalizare determină dimensiunile particulelor fazei noi. Atunci când $u_1 > u_2$, în sistem apare un număr mare de germeni care se caracterizează cu o creștere lentă și ca rezultat se obține un sistem coloidal. Când $u_1 < u_2$, în sistem apare un număr mic de germeni, care cresc cu o viteză mare și dau naștere cristalelor mari ce sedimentează.

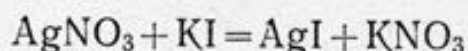
Atât u_1 cât și u_2 sunt proporționale cu «presiunea de condensare» ($C_{ss} - C_s$). Prin urmare, posibilitatea apariției particulelor coloidale depinde de concentrația soluțiilor. Obținerea solilor liofobi ca rezultat al reacției chimice din soluții diluate se explică prin faptul că în aceste condiții viteza de creștere a germenilor de cristalizare u_2 este mică.

Adăugarea stabilizatorului, de asemenea, împiedică creșterea microcristalelor fazei disperse și, totodată, conferă particulelor o stabilitate agregativă.

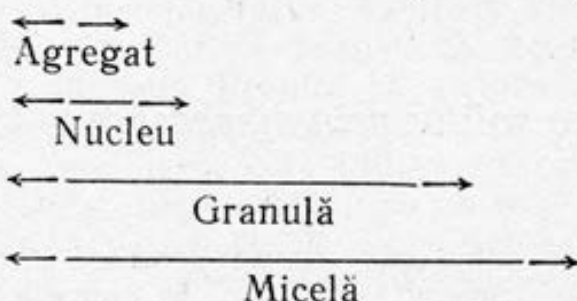
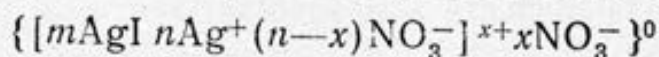
a) Procedee chimice de condensare

Sistemele coloidale pot fi obținute prin procedee chimice de condensare utilizând reacții de dublu schimb, de oxidare și reducere, de hidroliză etc.

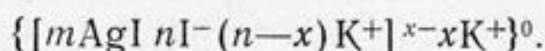
Obținerea solilor se realizează numai într-un anumit domeniu de concentrații al reactanților, la amestecarea lor într-o anumită ordine și la respectarea condițiilor indispensabile. Spre exemplu, hidrosolul de AgI se formează în urma reacției de dublu schimb:



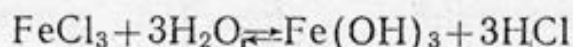
numai în exces de AgNO_3 sau KI . Acest exces de electrolit servește drept stabilizator al particulelor de AgI , formând pe suprafața lor stratul dublu electric (vezi figura IV.18). În exces de AgNO_3 , conform regulii Paneth-Fajans (vezi IV.3.6), pe suprafața agregatelor formate din molecule de AgI se absorb n ioni de Ag^+ , numiți ioni determinați de potențial. Nucleul particulei coloidale format din agregat (m molecule de AgI) și n ioni determinanți de potențial $m \text{ AgI} \cdot n \text{ Ag}^+$ va adsorbi $(n-x)$ contraioni de NO_3^- într-un strat compact de adsorbție, formând particula coloidală învelită cu un strat dublu electric și încărcată cu sarcină pozitivă. Particula coloidală $[m \text{ AgI} \cdot n \text{ Ag}^+ (n-x) \text{ NO}_3^-]^{x+}$ se mai numește granulă și poate fi privită ca un poliion. Sarcina electrică a granulei este compensată de contraionii de NO_3^- — din stratul difuz. Sistemul format din particula propriu-zisă și ionii din stratul difuz constituie o micelă. Schema unei micle este redată în figura IV.24, iar structura ei poate fi exprimată prin formula micelară astfel:



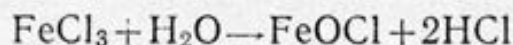
În surplusul de KI solul de AgI va avea particulele propriu-zise negative datorită ionilor determinanți de potențial care poartă sarcină negativă I^- . Schema miclei se va exprima prin următoarea formulă micelară:



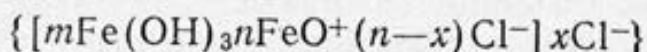
Solii hidroxizilor unor metale se prepară prin reacții de hidroliză:



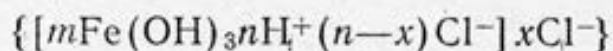
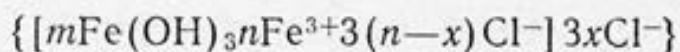
Prima treaptă a hidrolizei clorurii ferice se exprimă prin ecuația:



Drept stabilizator al solului de hidroxid feric, conform unor concepții, servește oxichlorura ferică, iar sarcina granulei se datorește ionizării superficiale a oxichlorurii ferice. Schema miclei în acest caz va fi următoarea:



Conform altor concepții, solul hidroxidului feric poate fi stabilizat de ionii Fe^{3+} sau H^+ :



Solii metalici se obțin prin reacții de reducere a sărurilor metalelor respective. Solul de aur metalic se poate obține prin reducerea soluției de clorură aurică cu formaldehidă, iar cel de argint prin reducerea soluției de nitrat de argint cu un amestec de tanin și sodă.

Se remarcă faptul că solurile suficient de stabile se obțin în prezența unei cantități mici de electrolit sau a unui exces mic de reactivi utilizați, ținând cont de faptul că electroliții destabilizează soluțiile coloidale.

b) Procesele fizice de condensare

Obținerea solilor prin condensare poate fi efectuată și pe cale fizică. Astfel prin răcirea lentă sau evaporarea îndelungată a soluțiilor reale se obțin soluții coloidale. O metodă de condensare fizică este metoda înlocuirii solventului care se reduce la picurarea în apă a unei soluții al cărei mediu de dispersie este miscibil cu apa și volatil, iar faza dispersă este insolubilă în apă.

IV.4.2. Obținerea solilor prin dispersare

Dispersarea unei substanțe nu se produce spontan, ci este un proces provocat, care necesită consum de energie. Conform relației Gibbs-Helmholtz (IV.11):

$$\sigma = \varepsilon + T \frac{d\sigma}{dT}$$

la creșterea suprafeței cu 1 m² în condiții de reversibilitate lucrul utilizat este egal cu tensiunea superficială a interfeței nou-formate. Micșorarea tensiunii superficiale în prezența substanțelor tensioactive sau ca rezultat al umectării conduce la diminuarea rezistenței mecanice a fazei condensate și în consecință la facilitarea dispersării (lucrările lui Rehbinder). Dispersarea fizică poate fi realizată prin metode mecanice, electrice, folosirea ultrasunetului și a altor agenți fizici.

Dispersarea mecanică se realizează în mori coloidale de diferite tipuri, care permit atât dispersarea uscată, cât și măcinarea umedă în prezența stabilizatorului. Adsorbția stabilizatorului, care, de obicei, este o substanță tensioactivă și pătrunde în microfisurile suprafeței substanței solide, ușurează dispersarea, împiedicând, în același timp, agregarea pulberii coloidale prin formarea la suprafața particulelor a straturilor de adsorbție.

Dispersarea electrică a solidelor este utilizată pentru obținerea

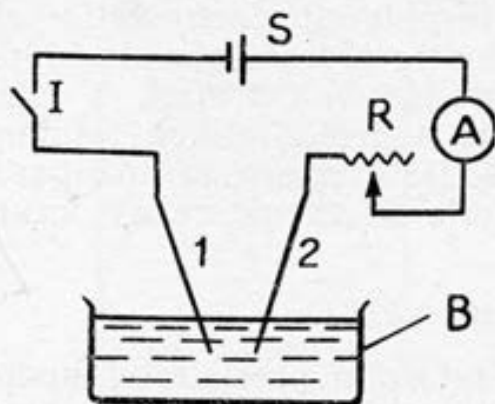


Fig. IV.25. Instalația de dispersare electrică după Breding

solilor metalelor din diferite grupe ale sistemului periodic. La introducerea în lichidul B care este mediu de dispersie a electrozilor metalici 1 și 2, confecționați din același metal și conectați prin reostatul R, ampermetrul A și intrerupătorul I cu o sursă de curent continuu S de 80—100 V, prin atingerea ușoară a capetelor electrozilor introduse în lichid, se formează un arc electric (figura IV.25).

Formarea particulelor coloidale de metal se produce în urma vaporizării metalului la temperatura înaltă a arcului electric, după care prin condensarea vaporilor formați la temperatura mai coborâtă a lichidului dispersant. Rezultă că metoda arcului electric include atât procedeul de dispersare, cât și de condensare.

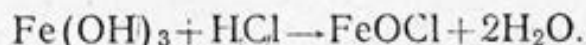
Dispersarea cu ultrasunete este utilizată frecvent la prepararea solilor stabili de S, Hg, metale alcaline, oxizi și hidroxizi ai metalelor, proteine, uleiuri, cărbune, silicați naturali etc. în diferite medii de dispersie. La dispersarea cu ultrasunete a metalelor grele (Au, Ag, Pt, Cu, Fe, Pb, Zn, Cd, Ni, Bi) este necesară predispersarea prealabilă a acestora într-o dispersie grosieră.

O poziție aparte ocupă peptizarea (dispersarea chimică) — proces de trecere în sol a unui precipitat afânat obținut prin coagulare la spălarea lui cu apă sau cu o soluție de electrolit, numit peptizator. Peptizarea este un fenomen invers coagulării și se produce atunci când se înlătură cauzele care au provocat coagularea. Peptizarea se realizează prin următoarele mecanisme:

— prin spălarea cu apă a precipitatului proaspăt obținut și înlăturarea excesului de electrolit care a provocat comprimarea stratului dublu electric, în cazul dat are loc restabilirea stratului dublu electric care determină repulsia electrostatică a particulelor și redispersarea acestora;

— prin spălarea precipitatului cu electrolit care provoacă peptizarea adsorbțivă și disolutivă. Peptizarea adsorbțivă are loc în urma adsorbției ionilor electrolitului pe suprafața particulelor primare ale precipitatului afânat și încărcarea lor cu sarcină electrică. Se peptizează în modul următor halogenurile de argint în prezența halogenurilor solubile, hidroxizii metalici insolubili în prezența sărurilor neutre ale acestor metale (ionii Fe^{3+} , adsorbându-se pe suprafața precipitatului afânat de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, vor încărca parti-

culele cu sarcină electrică și datorită respingerii electrostatice ele se vor desprinde din precipitat dând naștere hidrosolului de hidroxid feric). Peptizarea disolutivă se produce ca urmare a unei reacții chimice între electrolit și o parte a precipitatului, formând un compus solubil cu acțiune peptizantă. De exemplu, la adăugarea soluției diluate de HCl la hidroxidul feric se va obține oxiclorigura ferică având rolul de peptizator:



Se menționează că la adăugarea peptizatorului precipitatul numai parțial trece în sol și masa precipitatului redispersat este maximă pentru o concentrație medie C_m de peptizator, pentru $C > C_m$ peptizatorul-electrolit provoacă comprimarea stratului dublu electric și efectul de peptizare scade. Peptizarea este un proces de dispersare chimică (dizolvare coloidală) care se produce fără aport de energie exterioară fiind mai mult un proces de stabilizare a particulelor primare de precipitat afânat proaspăt obținut.

Sistemele coloidale liofile se obțin prin dispersarea spontană a fazei disperse în mediu de dispersie fără agent de stabilizare, fiind sisteme termodinamic echilibrate.

IV.4.3. Metode de purificare a solilor

Stabilitatea solilor liofobi este asigurată de prezența unui mic exces de electrolit care conferă sarcină particulei coloidale, formând stratul dublu electric. O cantitate mai mare de electrolit de regulă micșorează stabilitatea și chiar provoacă distrugerea solului.

Există diverse metode de purificare a dispersiilor coloidale de către cele moleculare ce rezultă din însuși procesul de formare, în special de condensare chimică, a soluțiilor coloidale. În scopul purificării se folosesc dispozitive numite dializoare prevăzute cu membrane semipermeabile (pergament, colodiu, acetilceluloză, celofan etc.) care permit difuzia micromoleculelor și ionilor sub acțiunea unui gradient de concentrație, în timp ce particulele coloidale mari nu se pot deplasa prin porii membranelor dializante. Primul dializor propus de Graham (1861) pentru purificarea soluțiilor coloidale este compus dintr-un vas fără fund 1 astupat cu o membrană dializantă în care se toarnă soluția coloidală nepurificată. Vasul 1 se introduce în alt vas exterior 2 ce conține apă distilată (figura IV.26).

Fiind determinat de difuzia moleculelor și ionilor prin membrană și ca urmare de gradientul de concentrație, procesul de dializă poate fi intensificat prin spălarea membranei dializante cu un curent de apă distilată în vederea sporirii gradientului de concentra-

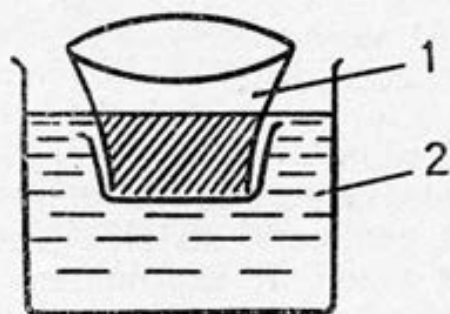


Fig. IV.26. Dializor Graham

ție. Dializa se mai intensifică prin mărirea temperaturii și suprafeței membranei dializante.

E de menționat că o dializă îndelungată duce la înlăturarea completă a electrolitului, terminându-se prin coagularea solului. Pe lângă aceasta, procesul de dializă este însoțit de difuzia moleculelor lichidului dispersant în soluția coloidală (osmoza mediului de dispersie), care conduce la diluarea solului. Pentru a evita acest proces, dializa se efectuează la volum constant, utilizând săculețe confecționate din membrane semipermeabile care se umplu cu sol și se leagă la ambele capete, lăsate puțin deasupra apei în procesul dializei. Pentru a mări viteza purificării, care în cazul dializei simple este mică, înlăturarea electrolitului din sol se face cu ajutorul membranelor semipermeabile sub acțiunea unui curent electric continuu, procedeu numit *electrodializă*.

Electrodializorul constă din trei compartimente. Solul nepurificat este introdus în compartimentul central, izolat de compartimentele laterale prin membrane semipermeabile și este omogenizat cu ajutorul unui agitator. În compartimentele laterale se introduc electrozi de platină sau cărbune, uniți la o sursă de curent continuu. În secțiunile laterale circulă apa distilată, care, venind mereu în contact cu membranele dializante, mărește gradientul de concentrație și ca urmare viteza de electrodializă crește. Pe lângă aceasta, circulara apei nu permite ridicarea temperaturii în sistem, fapt ce ar putea duce la distrugerea solului.

Membranele semipermeabile se utilizează și pentru concentrarea sau separarea fazei disperse de mediul de dispersie prin procedeul de ultrafiltrare. În acest scop solul impurificat se filtrează sub presiune sau este aspirat prin vid, iar membranele semipermeabile sunt fixate pe suporturi solide poroase pentru a evita ruperea lor. Prin porii membranelor filtrante are loc atât difuzia lichidului dispersant, cât și a impurităților micromoleculare. Solul concentrat obținut se va redilua cu mediu de dispersie la volumul inițial. În funcție de dimensiunile porilor ultrafiltrarea permite separarea solilor polidisperși în fracțiuni, fiind una dintre primele metode ale analizei disperse.

Prepararea și purificarea soluțiilor coloidale

Scopul lucrării: prepararea soluțiilor coloidale prin metode de condensare fizică și chimică, precum și prin peptizare; scrierea reacțiilor de obținere a solilor; exprimarea structurii micelilor prin formule micelare, determinarea sarcinii particulei coloidale a solilor colorați, care se va lua în considerare la scrierea formulelor micelare; observarea opalescenței ca fenomen caracteristic solilor; purificarea solului de hidroxid feric prin metoda dializei. Soluțiile coloidale preparate se vor folosi pentru studiul fenomenelor electrocinetice și de coagulare în lucrările ulterioare.

Utilajul, materialele și reactivii: dializor, felinar de proiecție, o cuvă cu pereți plani-paraleli, un tub de sticlă, stativ, flacoane pipete, pahare, celofan, hârtie de filtru, alcool etilic, sulf, colofoniu, clorură de fier(III), iodură de potasiu, nitrat de argint, permanganat de potasiu, tiosulfat de sodiu, soluție concentrată de amoniac, carbonat de amoniu, acid oxalic, hexacianoferrat(II) de potasiu, acid clorhidric.

A. Procedee de condensare fizică

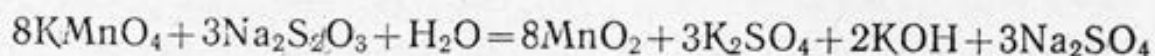
1. Prepararea solului de colofoniu (metoda înlocuirii solventului). În prealabil se prepară o soluție de 1—2% de colofoniu în alcool etilic. Apoi se toarnă cu picătura sub agitare energetică 5 ml din soluția inițială în 50 ml apă distilată. Deoarece colofoniul este insolubil în apă, se formează un sol liofob. Particulele coloidale de colofoniu sunt încărcate negativ. În funcție de gradul de dispersie, culoarea solului variază de la alb-lăptos până la opalescent. Privind un sol de colofoniu cu grad înalt de dispersie, perpendicular pe direcția luminii incidente, se observă o luminozitate albastruie, determinată de lumina difuzată, care față de lumina albă incidentă este mai bogată în radiații cu lungime de undă mică. Solul de colofoniu se toarnă apoi într-o cuvă cu pereți plani-paraleli și se iluminează lateral în întuneric cu un felinar de proiecție. Privind perpendicular pe direcția fasciculului incident, se observă un con luminos — conul lui Tyndall. Experiența se repetă pentru comparare cu apă distilată.

1. Prepararea solului de sulf. Prin macerare îndelungată și la agitare energetică, se prepară în prealabil o soluție saturată de sulf în alcool etilic. Sulful nedizolvat se elimină prin filtrare; 2 ml din filtrat se picură sub agitare puternică în 20—25 ml apă distilată. Se formează un sol liofob negativ, stabilizat probabil cu impuritățile existente în sulf. Pentru a observa opalescența, solul se va examina în lumina difuzată și transmisă (culoarea solului în lumina

difuzată este albăstruie, iar în lumina transmisă, galben-roșietică). La iluminarea laterală a hidrosolului de sulf, turnat într-o cuvă cu pereții plani-paraleli, cu un felinar de proiecție, într-o încăpere întunecoasă, se va observa conul lui Tyndall.

B. Procedee de condensare chimică

3. Prepararea solului de dioxid de mangan prin reacția de reducere. Formarea solului de dioxid de mangan este determinată de reacția de reducere a permanganatului de potasiu cu tiosulfatul de sodiu conform ecuației:



Solul se prepară în modul următor: 5 ml soluție 0,1 mol/l de permanganat de potasiu se toarnă în 45 ml apă distilată. Apoi se adaugă cu picătura 1—1,5 ml soluție de 0,1 mol/l tiosulfat de sodiu. În exces de KMnO_4 se formează un sol vișiniu-roșietic de dioxid de mangan stabilizat cu permanganat de potasiu.

Să se reprezinte schema miclei solului obținut.

4. Prepararea solului iodurii de argint prin reacția de dublu schimb. Într-un balon se introduc 10 picături soluție AgNO_3 (0,1 mol/l) și se adaugă 100 ml apă distilată, după care se toarnă lent cu picătura, agitând energic, 1 ml soluție KI (0,1 mol/l). Se va obține un sol de iodură de argint în exces de AgNO_3 . Particulele coloidale sunt încărcate cu sarcină pozitivă.

Pentru prepararea solului de iodură de argint în prezența unui surplus de KI, 10 picături soluție KI (0,1 mol/l) se vor dilua cu apă distilată până la un volum de 100 ml. Apoi la o agitare permanentă se va adăuga cu picătura 1 ml soluție AgNO_3 (0,1 mol/l). Se va obține un sol de iodură de argint cu particulele negative.

Privite perpendicular pe direcția luminii incidente, solii obținuți vor avea o culoare albăstruie.

Să se observe conul lui Tyndall.

Să se scrie reacția de obținere a solilor și să se prezinte schema micelilor.

5. Prepararea solului albastrului de Berlin prin reacția de dublu schimb. Într-un balon se introduc 0,5 ml soluție $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (0,5 mol/l) și se adaugă 200 ml apă distilată. În soluția obținută se introduce, agitând energic, o picătură de soluție saturată de FeCl_3 . Se va obține solul negativ al albastrului de Berlin, culoarea albastră a căruia se intensifică la adăugarea 1—2 picături soluție saturată de FeCl_3 .

În exces de FeCl_3 solul albastrului de Berlin se prepară în modul următor: 0,1 ml soluție saturată de FeCl_3 se vor dilua cu apă distilată până la un volum de 100 ml. În soluția diluată obținută la o agitare energică se introduce o picătură de soluție $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (0,5 mol/l). Se obține solul pozitiv al albastrului de Berlin.

De scris reacția de formare a solului și de reprezentat schematic structura micelilor.

6. Prepararea solului de hidroxid feric prin reacția de hidroliză. Într-un flacon se toarnă 100 ml apă distilată și se încălzește până

la fierbere. În apa care fierbe se adaugă 3—4 picături soluție saturată de FeCl_3 și se continuă fierberea câteva minute. În urma hidrolizei se formează un sol roșu-brun de hidroxid feric. La răcire reacția de hidroliză se deplasează în sens contrar. De aceea se recomandă de efectuat dializa solului în stare fierbinte.

De scris ecuația reacției de obținere a solului și de reprezentat schematic structura miclei, considerând ionul FeO^+ determinant de potențial, iar Cl^- — contraion.

7. Prepararea solului de hidroxid feric după metoda Graham.

În urma reacției de hidroliză a FeCl_3 , prin interacțiunea acesteia cu o soluție apoasă de carbonat de amoniu, se obține un sol de hidroxid feric cu particule negative. Solul se prepară în modul următor. La 2 ml soluție saturată de FeCl_3 se adaugă, picătură cu picătură, sub agitație energetică, soluție de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (1 mol/l) până când precipitatul format inițial se dizolvă complet. Se obține un sol roșu brun-întunecat cu o stabilitate înaltă. Să se reprezinte solul negativ prin formula micelară, considerând ionul OH^- determinant de potențial, iar NH_4^+ — contraion.

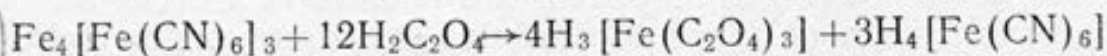
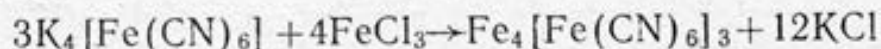
8. Determinarea semnului sarcinii particulelor coloidale ale solilor hidroxidului feric și dioxidului de mangan prin metoda analizei capilare. Solii pozitivi și negativi ai hidroxidului de fier, cât și solul negativ al dioxidului de mangan se toarnă în pahare mici și în ele se cufundă fâșii de hârtie așănată de filtru cu capilare largi. Datorită forțelor tensiunii superficiale, apa se ridică în capilarele hârtiei de filtru.

Pereții de celuloză ai capilarelor conțin o cantitate mică de grupe carbonile și în apă se încarcă negativ. Particulele coloidale negative, nefiind atrase de pereții capilarelor, se vor deplasa în sus, colorând fâșia de filtru, iar cele pozitive se vor depune pe pereții capilarelor în apropierea locului de contact al hârtiei cu soluția și înălțimea la care se ridică apa este cu mult mai mare decât cea la care se ridică particulele coloidale.

Examinarea fâșiilor de filtru la 10—15 min după cufundarea lor permite determinarea sarcinilor particulelor coloidale ale solilor colorați.

C. Prepararea solilor prin metoda peptizării

9. Prepararea hidrosolului de Berlin. 1,5 ml soluție $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ (0,5 mol/l) se vor dilua cu apă distilată până la un volum de 100 ml, după care se vor adăuga 0,5 ml soluție saturată de FeCl_3 . Precipitatul obținut se va spăla pe filtru mai întâi cu apă distilată, apoi cu soluție 0,05 mol/l de acid oxalic și va peptiza ușor, formând solul albastrului de Berlin. Reacțiile care au loc pot fi reprezentate prin următoarele ecuații:



De reprezentat structura particulei coloidale prin formula micelară considerând ionul polivalent $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4+}$ determinant de potențial.

10. Într-un flacon se introduce 5 picături soluție saturată de FeCl_3 și o picătură soluție $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (0,5 mol/l). La precipitatul obținut se adaugă o cantitate considerabilă de apă distilată agitând amestecul cu o baghetă de sticlă. Precipitatul peptizează parțial, formând solul albastrului de Berlin.

Reprezentați solul obținut prin formula micelară considerând ionul Fe^{3+} determinant de potențial.

11. **Prepararea unui sol de hidroxid feric.** În urma reacției dintre amoniac și FeCl_3 , se obține un precipitat de hidroxid feric. Se procedează în modul următor: 2 ml soluție saturată de FeCl_3 se vor dilua cu apă distilată până la un volum de 40 ml, după care se va adăuga o soluție concentrată de amoniac până la precipitarea completă a ionilor Fe^{3+} . Precipitatul obținut se va spăla de 2—3 ori cu apă distilată prin decantare pentru a înlătura electrolitul, apoi se va separa în 2 părți aproximativ egale și se va trece în 2 flacoane. În primul flacon se vor adăuga 100 ml soluție HCl (0,5 mol/l), agitând energic amestecul. Precipitatul se va dizolva complet, formând o soluție de FeCl_3 de culoare galbenă. În al doilea flacon cu precipitat de hidroxid feric se vor turna 100 ml soluție obținută prin diluarea a 20 ml soluție HCl (0,1 mol/l) cu apă distilată. La agitarea amestecului se obține un sol roșu-brun de hidroxid feric. Mecanismul peptizării în cazul dat constă în dizolvarea moleculelor superficiale ale precipitatului de hidroxid feric, HCl fiind luat într-o cantitate insuficientă pentru dizolvarea completă a precipitatului. Produsul reacției FeCl_3 va avea rolul de peptizator propriu-zis, formând stratul dublu electric al particulelor coloidale.

Reprezentați solul obținut prin formula micelară ținând cont de mecanismul fenomenului de peptizare.

12. Peptizarea hidroxidului feric poate avea loc și prin următorul procedeu: se obține un precipitat de hidroxid feric la adăugarea soluției concentrate de amoniac în soluția obținută prin diluarea 1 ml soluție saturată de FeCl_3 până la un volum de 20 ml. Precipitatul obținut se spală prin decantare de 2—3 ori cu apă distilată pentru înlăturarea electrolitului, după care se tratează cu o soluție de FeCl_3 obținută prin diluarea a 2 ml de soluție saturată până la un volum de 100 ml. Se formează un sol roșu-brun de hidroxid feric.

Să se reprezinte schema miclei solului obținut. Să se indice tipul de peptizare (adsorbativă, disolutivă, prin înlăturarea excesului de electrolit) pentru fiecare caz ținând cont de mecanismul fenomenului.

D. Dializa solului de hidroxid feric

Într-o pungă de celofan, fixată pe un tub de sticlă de un stativ, se toarnă un sol pozitiv fierbinte de hidroxid feric. Punga se cufundă într-un vas cu apă distilată, care se schimbă în repetate rânduri, pentru a realiza o purificare mai completă a solului. Viteza de eliminare a electrolitului va spori la instalarea unui sifon care va asigura venirea continuă în contact a membranei semipermeabile cu apa distilată. Mersul procesului de dializă se urmărește prin

luarea probelor din lichidul exterior și efectuarea reacției calitative pentru Cl^- cu nitratul de argint. Când reacția calitativă pentru Cl^- dă rezultate negative, dializa se consideră terminată.

De menționat că o dializă îndelungată provoacă coagularea solului, drept urmare a eliminării nu numai a excesului de «impurități moleculare și ionice», ci și a acelei cantități mici din acesta care intră în componența miclei, servind ca stabilizator. Astfel în prealabil se determină timpul necesar pentru terminarea dializei, care se indică studentului.

Capitolul IV.5

PROPRIETĂȚILE CINETIC-MOLECULARE ALE SISTEMELOR DISPERSE

Teoria cinetic-moleculară, elaborată inițial pentru gaze, extinsă apoi pentru dispersii moleculare și ionice, se aplică și la dispersiile coloidale. Specifică acestor sisteme este masa considerabilă a particulei M_p , numită masă de particulă, care reprezintă un agregat format din n molecule și este egală cu nM , unde M este masa moleculară a substanței ce formează faza dispersă.

Pentru o particulă coloidală sferică M_p poate fi determinată dacă cunoaștem raza particulei r și densitatea substanței dispersate ρ :

$$M_p = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho \quad (\text{IV.114})$$

Dacă masa substanței dispersate este m , atunci raportul m/M_p va fi numărul de particule n , iar $m/M_p V = n/V = v$ — concentrația fazei disperse într-o unitate de volum, numită concentrație numerică. Evident raportul $v/N_A = C$ va constitui concentrația molară a fazei disperse care pentru una și aceeași valoare m în cazul dispersiilor coloidale este cu mult mai mică în raport cu dispersiile moleculare.

În sistemele coloidale, spre deosebire de soluțiile moleculare, proprietățile coligative ca presiunea osmotică au valori deosebit de mici ca urmare a concentrației C foarte mici, iar proprietățile care depind de dimensiunile particulelor sunt mai slab sau puternic pronunțate. O dată cu mărirea dimensiunilor particulelor agitația termică devine mai atenuată, coeficientul de difuzie se micșorează, iar forța gravitațională care acționează asupra particulei crește. Studiul proprietăților cinetic-moleculare ale sistemelor disperse prezintă o importanță ideologică-științifică fundamentală, contribuind la formarea concepției materialiste asupra lumii. Sistemele

coloidale sunt modele ideale pentru cercetarea proprietăților cinetic-moleculare, deoarece mișcarea particulelor fazei disperse poate fi observată la ultramicroscop sau la un microscop cu mare putere măritoare.

Verificarea experimentală a postulatelor teoriei cinetic-moleculare a condus la afirmarea științifică a existenței reale a moleculei, considerată inițial particulă ipotetică. Pe lângă aceasta, fenomenele cinetic-moleculare stau la baza elaborării diverselor metode experimentale ale analizei disperse.

Cele mai generale fenomene cinetic-moleculare care se produc în sistemele coloidale sunt mișcarea browniană, difuzia, osmoza, sedimentarea.

IV.5.1. Mișcarea browniană

În anul 1828 botanistul R. Brown examinând la microscop particulele suspensiilor vegetale (praf de polen) și ale celor de natură anorganică a observat mișcarea lor animată. Această mișcare spontană, dezordonată și permanentă, este caracteristică tuturor sistemelor coloidale, purtând numirea de mișcare browniană.

Cauza mișcării browniene este agitatea termică a moleculelor mediului de dispersie, în urma căreia impulsurile moleculare suportate de particula dispersoidului nu se compensează. Teoria statistică a mișcării browniene elaborată de către A. Einstein și M. Smoluhovski în anii 1905—1906 are la bază postulatul, conform căruia probabilitatea mișcării haotice a particulelor în toate direcțiile este aceeași. Dezvoltarea acestui concept a avut o importanță deosebită în explicarea fenomenelor de fluctuație, a naturii statistice a echilibrului termic și a principiului al doilea al termodinamicii.

Conform primului principiu al termodinamicii, ciocnirea a două particule într-un sistem real conduce la modificarea vitezei lor și, în consecință, la o răcire sau încălzire locală, deci la dereglarea echilibrului termic în microvolum. La ridicarea spontană a particulei în câmpul gravitațional energia potențială a acesteia crește, prin urmare, căldura mediului ambiant se transformă în lucru în lipsa unei diferențe de temperaturi. Astfel mișcarea browniană scoate în evidență existența unui perpetuum mobile de speța a doua, dar și imposibilitatea realizării lui.

Conform principiului al doilea al termodinamicii, starea de echilibru a unei soluții reale sau a unui sistem coloidal cu grad înalt de dispersie se caracterizează prin repartizarea uniformă a particulelor fazei disperse. Însă observarea experimentală a mișcării browniene a demonstrat repartizarea neomogenă a particulelor în microvolum. Astfel de abateri ale parametrilor fizici în microvolum de la mărimea lor statistică medie se numesc fluctuații.

Existența fluctuațiilor de presiune, concentrație, densitate, temperatură în sistemele moleculare și coloidale este o dovadă directă a caracterului statistic al principiului al doilea al termodinamicii (care nu poate fi aplicat la un sistem format dintr-un număr mic de particule).

Traectoria reală a particulelor care își schimbă direcția aproximativ de 10^{20} pe secundă nu poate fi observată, de aceea caracteristica mișcării browniene se consideră valoarea medie a proiecției segmentului care unește punctele în care se află particula la începutul și sfârșitul intervalului de timp t . Această proiecție Δ pe un plan orizontal se numește deplasare orizontală.

Conform teoriei lui Einstein și Smoluhowski, valoarea medie a pătratului deplasării orizontale $\overline{\Delta^2}$ se exprimă prin relația

$$\overline{\Delta^2} = 2Dt \quad (\text{IV.115})$$

unde D este coeficientul de difuzie.

IV.5.2. Difuzia

Difuzia este un proces spontan de egalare a concentrației fazei disperse, determinată, ca și mișcarea browniană, de efectul agitării termice a moleculelor mediului de dispersie.

Relațiile care descriu legile fundamentale ale difuziei sunt legile I și II ale lui Fick. Viteza de difuzie stabilită de legea I a lui Fick este redată de relația:

$$\frac{dm}{dt} = -Ds \frac{dC}{dx} \quad (\text{IV.116})$$

unde: dm — cantitatea de substanță care difuzează prin suprafața s în timpul dt ; dC/dx — gradientul de concentrație, D — coeficientul de difuzie, egal cu cantitatea de substanță care difuzează în unitate de timp pe o unitate de suprafață la un gradient de concentrație egal cu unitatea. Procesul de difuzie se mai poate caracteriza prin fluxul specific de difuzie i_D egal cu cantitatea de substanță care difuzează printr-o unitate de suprafață în unitate de timp:

$$i_D = - \frac{dm}{sdt} = -D \frac{dC}{dx} = uC \quad (\text{IV.117})$$

unde: u — viteza de mișcare a particulei; C — concentrația molară a fazei disperse.

Atunci când gradientul de concentrație variază în cazul difuziei uniaxiale, va fi valabilă a doua ecuație a lui Fick:

$$\frac{dC}{dt} = -D \frac{d^2C}{dx^2} \quad (\text{IV.118})$$

În SI D se exprimă în m^2/s .

De regulă, la egalarea concentrației fazei disperse în volumul sistemului coloidal particulele în urma mișcării browniene se mișcă în toate direcțiile, orientările vitezelor de mișcare fiind la fel de probabile. Însă datorită gradientului de concentrație, numărul de particule care se deplasează dintr-un volum cu concentrația mai mare în unul cu concentrația mai mică predomină față de numărul de particule care se deplasează în sensul invers.

Einstein a stabilit următoarea ecuație pentru coeficientul de difuzie a particulelor:

$$D = \frac{kT}{B} \quad (\text{IV.119})$$

unde: k — constanta lui Boltzmann; B — coeficientul forței de frecare a lui Stokes; T — temperatura absolută.

Pentru particulele sferice formula (IV.119) devine

$$D = \frac{RT}{N_A} \frac{1}{6\pi\eta r} \quad (\text{IV.120})$$

unde: R — constanta universală a gazelor; N_A — numărul lui Avogadro; η — viscozitatea mediului; r — raza particulei.

Determinarea coeficientului de difuzie din mărimea experimentală $\bar{\Delta}$, (IV.115), permite calcularea razei și masei particulei cu relațiile (IV.120) și, respectiv, (IV.114).

Conform ecuației (IV.120), coeficientul de difuzie este invers proporțional cu raza particulelor. Valoarea lui pentru dispersiile coloidale este de 10^2 — 10^4 ori mai mică în raport cu dispersiile moleculare. Ca rezultat procesul de difuzie în sistemele coloidale decurge foarte lent, fapt menționat încă în lucrările lui Graham.

IV.5.3. Echilibrul de sedimentare

La analiza procesului de difuzie în sistemele coloidale este necesar a se ține cont și de forța gravitațională, care crește o dată cu masa particulelor, cauzând sedimentarea acestora.

Procesul de sedimentare se caracterizează prin fluxul specific de sedimentare i_s :

$$i_s = uC \quad (\text{IV.121})$$

unde: u — viteza de sedimentare; C — concentrația fazei disperse.

În sistemele coloidale cu grad înalt de dispersie predomină difuzia și $i_d \gg i_s$. În sistemele cu dispersie grosieră predomină sedimentarea, iar $i_d \ll i_s$.

Dacă vom examina stabilitatea cinetică a unui sistem dispers în care particulele fazei disperse sunt repartizate uniform în urma agitării, în momentul inițial va predomina sedimentarea ($i_s > i_d$),

deoarece $dC/dx=0$. Cu timpul, drept rezultat al sedimentării, valoarea gradientului de concentrație crește și se intensifică difuzia particulelor în direcția micșorării gradientului de concentrație, iar i_d crește până la atingerea egalității $i_d=i_s$. În consecință se stabilește echilibrul de sedimentare, caracterizat prin relația:

$$h = \frac{kT \ln C_0/C_h}{mg} \quad (\text{IV.122})$$

unde k este constanta lui Boltzmann; T — temperatura absolută; m — masa particulei; C_h — concentrația fazei disperse la înălțimea h ; C_0 — la înălțimea $h=0$. Această relație indică micșorarea exponențială a concentrației fazei disperse cu înălțimea la stabilirea în sistem a echilibrului de sedimentare.

Măsurările directe efectuate la studiul suspensiilor au demonstrat caracterul strict al fenomenelor cinetic-moleculare. Rezultatele obținute de către Perrin și colaboratorii prin metodele mișcării browniene și ale difuziei, echilibrului de sedimentare și ale presiunii osmotice reprezintă o verificare experimentală a numărului lui Avogadro (cunoscut până atunci numai prin calcul) și deci o argumentare decisivă a existenței moleculelor.

IV.5.4. Sedimentarea. Analiza de sedimentare

Analiza de sedimentare este o metodă a analizei disperse care permite determinarea dimensiunilor particulelor și compoziției unui sistem dispers.

Sedimentarea unei particule sferice cu raza r și densitatea ρ , într-un mediu cu densitatea ρ_0 , are loc cu o viteză accelerată sub acțiunea forței gravitaționale F :

$$F = mg = \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho_0) g \quad (\text{IV.123})$$

O dată cu creșterea vitezei crește și forța de frecare Stokes f :

$$f = 6\pi\eta ru \quad (\text{IV.124})$$

unde: 6π — factorul de formă; u — viteza de sedimentare; η — viscozitatea. La un moment dat forțele opuse se egalează:

$$\frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho_0) g = 6\pi\eta ru \quad (\text{IV.125})$$

și particula începe să sedimenteze cu o viteză constantă:

$$u = \frac{2}{9} \frac{(\rho - \rho_0)}{\eta} g r^2 \quad (\text{IV.126})$$

de unde

$$r = \frac{3}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{\eta}{(\rho - \rho_0)g}} \quad (\text{IV.127})$$

sau

$$r = c\sqrt{u} \quad (\text{IV.128})$$

în care

$$c = \frac{3}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{\eta}{(\rho - \rho_0)g}} \quad (\text{IV.129})$$

Utilizarea formulei lui Stokes și deci a relației (IV.127) se face numai pentru domeniul laminar de curgere, caracterizat prin valoarea criteriului Reynolds $R_e < 0,5$. Aceasta înseamnă că viteza de sedimentare trebuie să fie constantă. Criteriul Reynolds se calculează cu relația:

$$R_e = \frac{ru\rho_0}{\eta} \quad (\text{IV.130})$$

Pentru lichidele cu viscozitatea de același ordin ca și al apei și particulele cu $r = 10^{-6}$ m viteza se stabilește constantă într-un interval de 10^{-6} s. Conform calculelor, ecuația (IV.127) poate fi utilizată numai atunci când raza particulelor este cuprinsă între $5 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-8}$ m. Pentru particulele a căror rază este mai mare de $5 \cdot 10^{-5}$ m, iar densitatea este de ~ 3 ori mai mare decât a mediului de dispersie are loc sedimentarea turbulentă cu o viteză accelerată. Particulele a căror rază este cuprinsă între 10^{-6} m — 10^{-8} m sedimentează încet și necomplet, sedimentarea fiind împiedicată de difuzie, în sistem stabilindu-se echilibrul de sedimentare.

În funcție de mărimea particulelor, metoda vitezei de sedimentare și a echilibrului de sedimentare se efectuează în câmp gravitațional sau centrifugal. Sistemele coloidale cu grad înalt de dispersie, cât și coloizii macromoleculari sedimentează numai într-un câmp centrifugal pentru care accelerația centrifugală ajunge până la 10^5 g.

Intrucât formula lui Stokes, (IV.124), este valabilă numai când particulele în procesul sedimentării nu se influențează reciproc, pentru experiențe se recomandă utilizarea suspensiilor cu concentrații mici ale fazei disperse, care nu depășesc 1,6% (v/v), evitând totodată aglomerarea particulelor în procesul sedimentării.

Relația (IV.127) se utilizează și pentru particule anizodiametrice unde r va fi raza echivalentă, care reprezintă raza unei particule imaginare ce sedimentează cu aceeași viteză ca și particulele suspensiei cercetate.

Sedimentarea se recomandă să fie efectuată în tuburi largi, pentru a neglija influența pereților vasului asupra vitezei de sedimentare. Cuplurile pulbere—mediu în analiza de sedimentare se aleg astfel încât mediul de dispersie să umecteze faza dispersă, însă să nu interacționeze cu pulberea (îmbibare, dizolvare). Luând ca me-

diu de dispersie apa distilată, faza dispersă poate fi: cuarț, sticlă, argilă, dolomită, CaCO_3 , BaSO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ etc.

Metodele experimentale ale analizei de sedimentare în câmpul gravitațional se împart în două grupe: 1. cercetarea sedimentării din suspensii omogenizate prin determinarea periodică a cantității de sediment depusă pe talerul unei balanțe sau a variației concentrației fazei disperse (prin înregistrarea schimbării presiunii hidrostatice sau a densității suspensiei în timpul sedimentării, a intensității luminii transmise sau prin observarea directă la microscop); 2. analiza de sedimentare se face prin separarea fazei disperse într-un lichid curgător.

O aplicare practică mai largă are prima grupă de metode, aplicarea limitată a metodelor grupei a doua fiind cauzată de separarea dificilă a fracțiunilor individuale, trecerea cărora în sediment deseori este continuă de la o fracțiune la alta ($\rho > \rho_0$).

Aparatele cele mai frecvent utilizate pentru analiza de sedimentare gravitațională sunt balanțele de sedimentare, care pot fi simple și automate. Unul dintre cele mai sensibile balanțe de sedimentare este balanța simplă Figurovski (figura IV.27). Aparatul constă dintr-o tijă elastică de cuarț sau sticlă B prelungită de la un bastonaș cu grosimea de $(1-2) \cdot 10^{-3}$ m, capătul căruia se fixează de un stativ, până la $(0,2-0,3) \cdot 10^{-3}$ m la capătul subțire.

Capătul subțire al tijei B se termină printr-o îndoitură, care permite agățarea unui fir de sticlă C cu grosimea de $(0,2-0,3) \times 10^{-3}$ m, la capătul căruia este sudat un taler ușor de sticlă S . Deformarea brațului balanței B trebuie să fie proporțională cu sarcina, conform legii lui Hooke. Pentru verificarea domeniului de deformare elastică, pe talerul balanței 2 se depun greutatea și cu ajutorul unui catetometru sau al unui microscop orizontal prevăzut cu un micrometru ocular se înregistrează deplasarea vârfului subțire al tijei B . Sensibilitatea balanței depinde de lungimea și grosimea tijei B . Cea mai convenabilă sensibilitate corespunde deplasă-

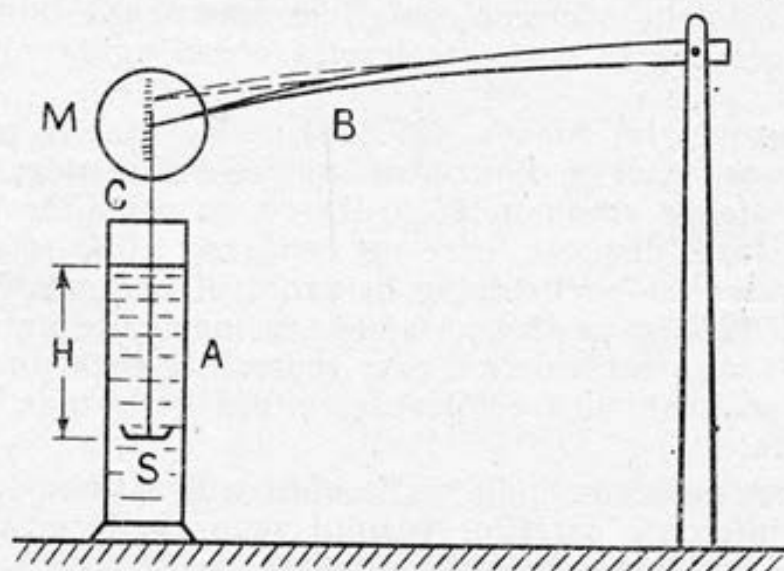


Fig. IV. 27. Balanța de sedimentare Figurovski

rii vârfului subțire al tijei cu o diviziune pe scara de citire a microscopului ocular M sub acțiunea greutatei $(0,1-0,01) \cdot 10^{-6}$ kg.

Modul de lucru cu balanța Figurovski este următorul: în mijlocul cilindrului de sedimentare A umplut cu mediul de dispersie se suspendează firul C cu talerul S al balanței. Micrometrul ocular se fixează în așa mod încât semnul după care se face citirea să se găsească la partea inferioară a scării, deoarece microscopul dă o imagine răsturnată, deci depunerea fazei disperse pe taler va deplasa vârful brațului balanței B în sus. Se scoate apoi talerul, se adaugă $0,2-2$ g pulbere la litru și, prin agitare ($2-3$ min), se omogenizează suspensia. Se evită o agitare puternică, care duce la apariția bulelor de aer. Ca agitator se utilizează o baghetă de sticlă pe capătul căreia se fixează o foiță de cauciuc. Agitarea se face prin mișcarea agitatorului de sus în jos. Se cufundă apoi talerul în suspensie și peste $10-15$ s, când oscilațiile tijei încetează, se face prima citire ($t=0$). Citirile se fac la început mai frecvent, apoi din ce în ce mai rar și se termină la limpezirea totală a suspensiei. Se recomandă ca citirile să se facă la așa interval de timp în decursul căruia semnul de citire să treacă peste una sau câteva diviziuni. Drept cilindru de sedimentare se utilizează un vas Dewar, care asigură o temperatură constantă în timpul experienței.

Balanța Figurovski permite modificarea înălțimii H a suspensiei în funcție de dimensiunile particulelor. Pentru particule cu densitate mare și cu raza particulelor cuprinsă între $(40-60) \times 10^{-6}$ m înălțimea suspensiei se recomandă să fie de $0,5-0,8$ m, iar pentru particule cu densitatea mică și raza cuprinsă între $(1-5) \cdot 10^{-6}$ m înălțimea suspensiei nu trebuie să depășească $0,2$ m.

Cunoscând înălțimea suspensiei H până la talerul balanței de sedimentare S și timpul de sedimentare t , se va calcula viteza de sedimentare u :

$$u = H/t \quad (\text{IV.131})$$

care se utilizează pentru determinarea razei particulelor cu formula (IV.127).

În baza datelor experimentale obținute se trasează curba de sedimentare $m=f(t)$, care exprimă creșterea masei dispersoidului sedimentat sau a unei mărimi proporționale cu această masă în funcție de timpul experienței t .

În cazul unui sistem monodispers, r fiind o mărime constantă, viteza de acumulare a sedimentului dm/dt este, de asemenea, o mărime constantă și curba de sedimentare are forma unei drepte care trece prin originea axelor de coordonate (figura IV. 28, curbele OB și OA). Coeficienții unghiulari ai dreptelor sunt diferiți și depind de dimensiunile particulelor și masa fracțiunilor respective.

Evident dreapta OB corespunde sistemului monodispers format din particule mai mici, iar OA — din particule mai mari.

Fie q masa fazei disperse conținută în suspensie, iar m masa fracțiunii sistemului monodispers în curs de sedimentare, depusă

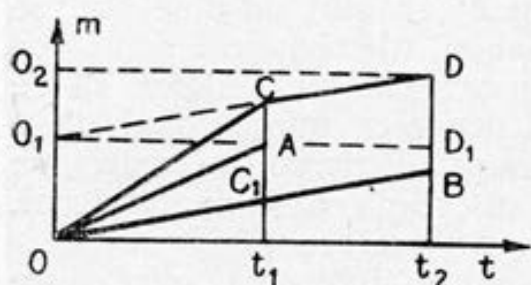


Fig. IV.28. Curba de sedimentare a unei suspensii bidisperse

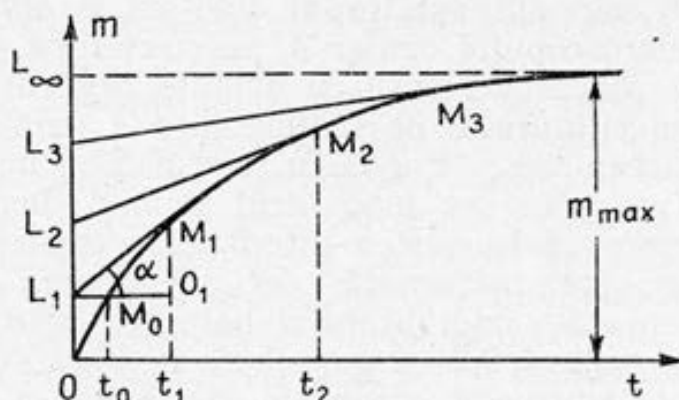


Fig. IV.29. Curba de sedimentare a unei suspensii polidisperse

cu viteza u după trecerea timpului t la înălțimea H a suspensiei, atunci viteza de acumulare a sedimentului într-un sistem monodispers va fi:

$$dm/dt = qu/H \quad (IV.132)$$

La integrarea ecuației (IV.132) între limitele 0 și m , respectiv 0 și t , obținem:

$$m = \frac{qu}{H} t \quad (IV.133)$$

Atunci când t este timpul sedimentării complete ($t = H/u$), formula (IV.133) devine $m = q$.

Determinarea masei dispersoidului sedimentat la timpul t cu relația (IV.133) permite calcularea razei particulelor (IV.127), respectiv a gradului de dispersie.

Sedimentarea unui sistem bidispers se descrie printr-o linie globală OCD , pe care apare punctul de inflexiune (figura IV.28). La începutul sedimentării ambele fracțiuni se depun împreună, de aceea unghiul de înclinare față de axa absciselor reprezintă suma unghiurilor de înclinare ale ambelor drepte OA și OB ($AC = t_1 C_1$). Proiecția punctului C este timpul t de sedimentare completă a fracțiunii cu particule mai mari, iar linia CD exprimă sedimentarea fracțiunii cu particule mai mici, având același unghi de înclinare ca și dreapta OB . Linia globală de sedimentare permite trasarea dreptelor de sedimentare a fracțiunilor individuale, sedimentarea cărora nu poate fi observată separat. Prelungind segmentul CD al liniei globale de sedimentare până la intersecția cu axa ordonatelor și ducând prin punctul de intersecție o paralelă cu axa absciselor până la intersecția cu dreapta $t_1 C$, obținem punctul final A al dreptei de sedimentare a fracțiunii cu particule mai mari. Dreapta de sedimentare a fracțiunii cu particule mai mici se trasează ducând din originea ordonatelor linia OB paralelă cu segmentul CD până la intersecția cu linia $t_2 D$. Segmentele $m_1 = OO_1 = t_1 A$

reprezintă masa fracțiunii cu particule mai mari, iar $m_2 = O_1 O_2 = t_2 B$ cu particule mai mici ($OO_1 = t_2 D_1$, $O_1 O_2 = D_1 D$).

Curba de sedimentare a unui sistem tridispers se va caracteriza evident prin al doilea punct de inflexiune, care va indica timpul sedimentării complete a fracțiunii a doua, iar mai departe linia globală se va continua printr-un segment care va exprima viteza de sedimentare a fracțiunii a treia. Astfel, pentru un sistem polidispers relația $m = f(t)$ grafic se va exprima printr-o linie curbă apropiată de forma parabolei (figura IV.29).

Fie că sistemul polidispers este format din n fracțiuni, iar $q_1, q_2, q_3, \dots, q_n$ reprezintă respectiv masa fracțiunilor cu razele particulelor $r_1 > r_2 > r_3 > \dots > r_n$. În cursul sedimentării toate fracțiunile sedimentează cu o viteză proprie, conform relației (IV.128). Fie că m este masa sedimentului acumulat în timpul t în presupunere că toate fracțiunile sunt în curs de sedimentare. Masa totală a sedimentului m este egală cu suma maselor fracțiunilor $m = m_1 + m_2 + m_3 + \dots + m_n$ și, conform relației (IV.133):

$$m = \frac{q_1 u_1}{H} t + \frac{q_2 u_2}{H} t + \frac{q_3 u_3}{H} t + \dots + \frac{q_n u_n}{H} t \quad (\text{IV.134})$$

Fie că $t_1, t_2, t_3, \dots, t_n$ este timpul sedimentării complete a fracțiunilor, iar $r_1 > r_2 > r_3 > \dots > r_n$. În perioada inițială a sedimentării caracterul variației curbei de sedimentare este determinat de sedimentarea fracțiunilor cu cele mai mari particule și porțiunea inițială a curbei OM_0 este rectilinie până la valoarea $t = t_0$ (figura IV.29). Pentru valorile $t = t_0$ se vor sedimenta fracțiunile cu raza egală și mai mare decât r_0 ($r_0 = c\sqrt{u_0} = c\sqrt{H/t_0}$). După trecerea timpului t_1 , fracțiunea q_1 a sedimentat în întregime și $q_1 = m_1$, deci relația (IV.134) devine:

$$m'_1 = q_1 + t_1 \left(\frac{q_2 u_2}{H} + \frac{q_3 u_3}{H} + \dots + \frac{q_n u_n}{H} \right) \quad (\text{IV.135})$$

Ținând cont de (IV.132), vom obține:

$$m'_1 = q_1 + t_1 \left(\frac{dm_2}{dt} + \frac{dm_3}{dt} + \dots + \frac{dm_n}{dt} \right) \quad (\text{IV.136})$$

unde m'_1 este masa sedimentului depus la timpul t_1 . În mod analogic vom obține:

$$m'_2 = q_1 + q_2 + t_2 \left(\frac{dm_3}{dt} + \dots + \frac{dm_n}{dt} \right) \quad (\text{IV.137})$$

sau în formă generală:

$$m'_x = \sum_1^x q_x + t_x \sum_{x+1}^n \frac{dm}{dt} \quad (\text{IV.138})$$

și simplificat

$$m = q + t \frac{dm}{dt} \quad (\text{IV.139})$$

Ecuția (IV.138) este cunoscută sub numele de relația Svedberg—Oden.

Conform relației (IV.139), masa sedimentului m depus la timpul t scurs de la începutul sedimentării este constituită din q , masa fracțiunilor complet sedimentate, și $t \frac{dm}{dt}$ masa fracțiunilor în curs de sedimentare. Acești parametri ai unui sistem polidispers pot fi determinați în mod grafic prin metoda tangentelor, utilizând curba de sedimentare. Trasând tangenta L_1M_1 în punctul M_1 al curbei de sedimentare (figura IV.29), vom obține triunghiul $L_1M_1O_1$, de unde

$$\begin{aligned} \text{iar} \quad \operatorname{tg} \alpha &= \frac{O_1M_1}{O_1L_1} = \frac{L_1L_2}{t_1} = \frac{dm}{dt} \\ t_1 \frac{dm}{dt} &= L_1L_2 \end{aligned}$$

Astfel segmentul OL_2 , care reprezintă masa totală a dispersoidului sedimentat la timpul t_1 , este constituit din segmentele L_1L_2 , care reprezintă masa fracțiunilor în curs de sedimentare, și OL_1 , care reprezintă masa fracțiunilor sedimentate q_1 . Urmează că orice tangentă trasată la curba de sedimentare într-un punct oarecare secționează pe axa ordonatelor un segment egal sau proporțional cu masa fracțiunilor sedimentate complet la timpul care reprezintă proiecția punctului de tangență pe axa absciselor. Deci tangenta L_2M_2 dusă în punctul M_2 va secționa pe axa ordonatelor segmentul OL_2 , care reprezintă masa q_2 a fracțiunilor complet sedimentate la timpul t_2 , iar segmentul L_1L_2 evident corespunde masei fracțiunilor complet sedimentate în intervalul de timp $t_1 - t_2$. În modul acesta se determină masa fracțiunilor sistemului polidispers $q_1, q_2, q_x, \dots, q_n$ și masa totală a dispersoidului $q = q_1 + q_2 + q_x + \dots + q_n$. Ordonata maximă a curbei de sedimentare OL_∞ reprezintă masa totală a dispersoidului $q = m_{\max}$, iar raportul:

$$\frac{L_x L_{x+1}}{OL_\infty} \cdot 100\% = \Delta q_x \% \quad (\text{IV.140})$$

exprimă frecvența gravimetrică procentuală a fracțiunii care a sedimentat complet în intervalul de timp t_x și t_{x+1} .

În urma analizei datelor experimentale putem trasa curbele de distribuție ale sistemului polidispers care exprimă repartitia masei fracțiunilor sistemului polidispers în funcție de razele corespunzătoare ale particulelor.

Insumând și reprezentând suma frecvențelor gravimetrice procentuale $\sum_{x=n}^{x=1} \Delta q_x = q, \%$ în funcție de razele fracțiunilor corespun-

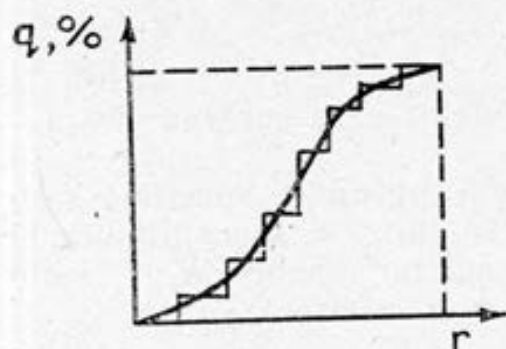


Fig. IV.30. Curba integrală de distribuție

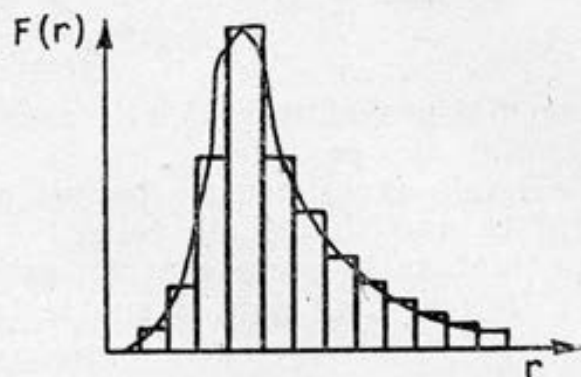


Fig. IV.31. Curba diferențială de distribuție

zătoare ale sistemului polidispers, obținem curba integrală de distribuție a sistemului cercetat (figura IV.30). În cazul dat însumarea s-a făcut începând cu fracțiunile, particulele cărora au cea mai mică rază și deci procentul maxim (100%) s-a atins pentru fracțiunile cu cele mai mari particule. Curba de distribuție diferențială $F(r) = f(r)$ (figura IV.31) este mai des folosită pentru reprezentarea polidispersiei sistemului datorită sensibilității ei la cele mai mici variații în distribuția fracțiunilor. Funcția $F(r)$ se calculează din curba de sedimentare pentru toate fracțiunile, utilizând metoda tangentelor, și reprezintă raportul dintre frecvența gravimetrică procentuală $\Delta g, \%$ a fracțiunii respective (IV.140), și intervalul razelor $\Delta r = r_x - r_{x+1}$ pentru fracțiunea respectivă:

$$F(r) = \frac{dq}{dr} \cong \frac{\Delta q}{\Delta r} \quad (\text{IV.141})$$

Curba distribuției diferențiale se trasează notând pe axa ordonateilor valorile $F(r)$ pentru razele respective r_{x+1} și r_x , iar pe axa absciselor valorile razelor medii:

$$r_m = \frac{r_x + r_{x+1}}{2} \quad (\text{IV.142})$$

Graficul treptiform al distribuției diferențiale este reprezentat prin mai multe dreptunghiuri, aria cărora este egală cu masa fracțiunilor respective ale sistemului $F(r) \cdot \Delta r = \Delta q$. Curba de distribuție se trasează unind punctele de mijloc ale treptelor.

Curba distribuției diferențiale se mai poate trasa prin diferențierea grafică a curbei distribuției integrale (figura IV.30), determinând rapoartele $\frac{\Delta q}{\Delta r}$ sau trasând tangente la curba distribuției integrale.

Forma curbelor de distribuție diferențială depinde de polidispersia sistemului P , care se poate exprima prin raportul:

$$P = \frac{r_{\max}}{r_{\min}} \quad (\text{IV.142'})$$

Cea mai probabilă rază este raza particulelor care corespunde maximumului de pe curbă.

Datele experimentale permit evaluarea suprafeței specifice (suprafața unei unități de volum) a dispersoidului s_e . Suprafața unei fracțiuni Δs se poate exprima prin produsul numărului de particule Δn ale fracțiunii date și suprafața particulei (sferice):

$$\Delta s = \Delta n 4\pi r^2 \quad (\text{IV.143})$$

Mărimea Δn se poate exprima prin formula:

$$\Delta n = \frac{\Delta m}{4/3\pi r^3 \rho} \quad (\text{IV.144})$$

unde: Δm — masa fracțiunii respective; ρ — densitatea dispersoidului.

Introducând mărimea Δn în formula (IV.143), obținem:

$$\Delta s = \frac{\Delta m 4\pi r^2}{4/3\pi r^3 \rho} = \frac{3\Delta m}{\rho r} \quad (\text{IV.145})$$

Suprafața totală a fracțiunilor sistemului se exprimă prin formula:

$$s = \sum \Delta s = \frac{3}{\rho} \sum_{r_{\min}}^{r_{\max}} \frac{\Delta m}{r} \quad (\text{IV.146})$$

Fie $m = \sum \Delta m$ este masa tuturor fracțiunilor sistemului dispers, atunci frecvența gravimetrică procentuală Δq , % se va exprima prin relația

$$\Delta q = \frac{\Delta m}{m} 100\% \quad (\text{IV.147})$$

Suprafața specifică a unei unități de volum a dispersoidului s_e reprezintă raportul:

$$s_e = \frac{s}{v} = \frac{\frac{3}{\rho} \sum_{r_{\min}}^{r_{\max}} \frac{\Delta m}{r}}{v} \quad (\text{IV.148})$$

unde v este volumul fazei disperse, $v = m/\rho$.

Ținând cont de relația (IV.147), obținem

$$s_e = \frac{3}{100} \sum_{r_{\min}}^{r_{\max}} \frac{\Delta q}{r} \text{ (m}^{-1}\text{)} \quad (\text{IV.149})$$

Suprafața astfel calculată este cu mult mai mică decât suprafața reală, care include suprafața interioară a porilor și cea a microfisurilor.

Lucrarea 12

Analiza de sedimentare a unei suspensii în câmpul gravitațional

Scopul lucrării: trasarea curbei de sedimentare și a curbelor distribuției integrale și diferențiale, determinarea gradului de polidispersie a suspensiei și a suprafeței specifice a dispersoidului.

Utilajul, materialele și reactivii: balanța de sedimentare tip Figurovski, catetometru sau microscop orizontal echipat cu un micrometru ocular, cronometru, carbonat de calciu.

Modul de lucru și interpretarea datelor

Se cântărește o cantitate de pulbere de carbonat de calciu suficientă pentru a prepara o suspensie diluată de 0,5%, g/v. Analiza sedimentometrică a acestei suspensii se efectuează cu balanța Figurovski. În baza rezultatelor obținute se trasează curba de sedimentare $m=f(t)$, notând pe axa absciselor timpul, iar pe axa ordonatelor valoarea deformării tijei (figura IV.29).

Curba de sedimentare se valorifică prin metoda tangentelor și se determină frecvența gravimetrică procentuală Δg , % conform relației (IV.140).

Raportând Δq la Δr , pentru toate fracțiunile sistemului cercetat se evaluează valoarea funcției $F(r)$ (vezi ecuația (IV.141)), după care se trasează graficul funcției diferențiale de distribuție $F(r) = f(r)$ (figura IV.31). Deoarece frecvența gravimetrică procentuală a fracțiunilor se calculează pentru perechile respective Δq și Δr , aspectul dependenței grafice $F(r) = f(r)$ va fi treptiform și curba distribuției diferențiale se va trasa unind mijlocurile treptelor (figura IV.31).

Utilizând datele experimentale, se trasează curba integrală de distribuție $q, \% = f(r)$. Valoarea $q, \%$ se obține prin însumarea frecvenței gravimetrice procentuale Δq_n a fracțiunii cu cele mai mici dimensiuni $\Delta q_n = \frac{L_n L_\infty}{OL_\infty} \cdot 100$, unde L_n este punctul de intersecție cu axa ordonatelor al ultimei tangente duse la cel mai îndepărtat punct de la origine al curbei de sedimentare și a frecvențelor gravimetrice procentuale ale fracțiunilor următoare Δq_x (vezi (IV.140) cu raza particulelor mai mare decât r_n , inclusiv a fracțiunii cu cele mai mari particule:

$$\Delta q_1 = \frac{OL_1}{OL_\infty} \cdot 100$$

Curba distribuției integrale are, de asemenea, un aspect trepti-

form și se trasează unind mijlocurile treptelor.

Trasarea curbilor de distribuție integrală și diferențială se poate efectua notând pe axa ordonatelor valoarea q , % sau $F(r)$, iar pe axa absciselor valorile razelor medii corespunzătoare perechilor Δq și Δr .

Suspensia cercetată se va caracteriza prin raza minimă, maximă și «cea mai probabilă», de asemenea, prin gradul polidispersiei P (vezi ecuația (IV.142')) și suprafața specifică a dispersoidului s_s (vezi ecuația (IV.149)).

Datele se introduc în următorul tabel:

Timpul t , s	u , m/s	r , m	Δr , m	r_m , m	Δq , %	q , %	$F(r)$, m ⁻¹	P	s_s , m ⁻¹
-------------------	--------------	------------	----------------	--------------	----------------	---------	-----------------------------	-----	-------------------------

Capitolul IV.6

PROPRIETĂȚILE OPTICE ALE SISTEMELOR DISPERSE

IV.6.1. Difuzia și absorbția luminii în sistemele coloidale

La baza metodelor optice de studiu al sistemelor disperse se găsesc două fenomene optice complexe: difuzia și adsorbția luminii. În sistemele cu grad mic de dispersie, la care raza particulelor e mai mare decât lungimea de undă a luminii incidente ($r > \lambda$), difuzia luminii are loc în urma refracției și reflexiei.

În cazul sistemelor cu grad înalt de dispersie — $r < 10^{-7}$ m ($r < \lambda$) — difuzia luminii este determinată de fenomenul de difracție.

Dacă privim perpendicular pe direcția fasciculului incident de lumină, ce vine de la sursa S prin condensorul C și trece printr-o cuvă cu pereți plani-paraleli umplută cu sol incolor, vom observa un con luminos, care se vede bine pe un fond întunecat (figura IV.32). Formarea conului luminos, numit conul lui Tyndall, descoperit de Faraday (1858) și studiat de Tyndall (1869), se explică prin faptul că particulele coloidale difuzează lumina (împrăștie lumina în toate direcțiile) și sistemul coloidal devine tulbure.

Fenomenul de difuzie a luminii este însoțit întotdeauna de polarizarea totală sau parțială a luminii difuzate, gradul de polarizare fiind determinat de forma și mărimea particulelor fazei disperse.

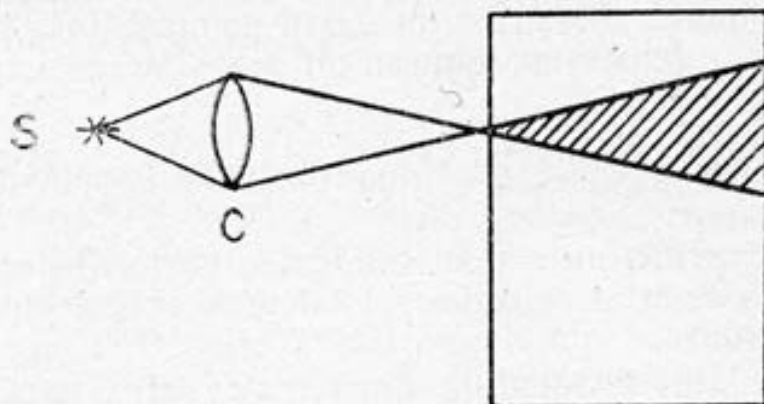


Fig. IV.32. Conul Tyndall

În conformitate cu legea lui Rayleigh, pentru sisteme formate din particule sferice dielectrice și încolore intensitatea I_d , a luminii difuzate (perpendicular pe direcția luminii incidente) de către o unitate de volum a sistemului se exprimă prin relația:

$$I_d = 24\pi^3 I_0 \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2 \frac{v v^2}{\lambda^4}, \quad (\text{IV.150})$$

unde: I_0 — intensitatea luminii incidente; n_1 — indicele de refracție al particulelor fazei disperse; n_2 — indicele de refracție al mediului de dispersie, v — volumul unei particule; v — numărul de particule într-o unitate de volum al sistemului; λ — lungimea de undă a luminii incidente în mediul respectiv de propagare a luminii.

Conform relației (IV.150), intensitatea luminii difuzate crește o dată cu concentrația și dimensiunile particulelor, precum și cu mărirea diferenței dintre indicii de refracție ai fazei și mediului de dispersie.

Intensitatea luminii difuzate variază invers proporțional cu puterea a patra a luminii de undă (vezi ecuația (IV.150)), de unde rezultă că undele scurte sunt difuzate cel mai puternic. Astfel culoarea soluției coloidale în lumina transmisă și cea difuzată variază, fiind albastruie în lumina difuzată și roșietică în cea transmisă, iar sistemul privit în lumina reflectată se caracterizează prin apariția unei ușoare turbureli. Acest fenomen poartă denumirea de opalescență și este caracteristic nu numai sistemelor coloidale, ci și celor moleculare. Astfel, culoarea albastră a cerului apare datorită fluctuațiilor de densitate, care provoacă fenomenul de difuzie a luminii.

Relația lui Rayleigh este valabilă numai pentru sisteme disperse cu particule sferice nemetalice (dielectrice), pentru care raza medie este mai mică decât $(2-4) \cdot 10^{-8} \text{ m}$ ($r < 0,05\lambda$). La creșterea razei intensitatea luminii difuzate se majorează și exponentul puterii descrește până la zero în cazul particulelor mari (grosiere), pentru care difuzia luminii nu mai depinde de lungimea de undă. În asemenea sisteme difuzia de lumină nu se datorește difracției.

ci fenomenelor de refracție și reflexie, iar sistemele în lumina difuzată nu mai au o nuanță albastruie, ci devin colorate în alb.

În formă generală intensitatea luminii difuzate se va exprima prin relația:

$$I_d = \text{const } \lambda^{-n} \quad (\text{IV.151})$$

unde $0 \leq n \leq 4$.

La trecerea luminii printr-un sistem coloidal o parte din energia luminii incidente se absoarbe selectiv și sistemul obține culoarea radiațiilor complementare.

Intensitatea fasciculului incident I_0 , după traversarea unui strat de grosime l și concentrația dispersoidului C , scade conform legii Lambert-Beer până la valoarea intensității luminii transmise I_t .

$$I_t = I_0 e^{-\epsilon C l} \quad (\text{IV.152})$$

unde coeficientul molar de extincție ϵ variază cu lungimea de undă a luminii. Dacă slăbirea fasciculului incident are loc în urma absorbției selective a unor radiații din spectrul vizibil, absorbția se numește consumptivă sau reală. Însă diminuarea intensității luminii incidente ($I_t < I_0$) după trecerea printr-un sistem dispers are loc și ca urmare a difuziei luminii. Drept consecință culoarea sistemelor coloidale variază în funcție de gradul de dispersie. Deoarece lumina difuzată are același spectru ca și lumina incidentă, slăbirea intensității luminii incidente ca rezultat al difuziei se mai numește absorbție conservativă sau fictivă. Legea lui Lambert-Beer se va scrie în cazul dat astfel:

$$I_t = I_0 e^{-(\epsilon + k) C l} \quad (\text{IV.153})$$

unde $k = \frac{k'}{\lambda^4}$ este coeficientul absorbției fictive, care depinde de lungimea de undă ca și intensitatea luminii difuzate. Pentru sisteme incolore ($\epsilon = 0$) relația (IV.153) se va transforma în ecuația absorbției fictive a luminii:

$$I_t = I_0 e^{-\frac{k' C l}{\lambda^4}} \quad (\text{IV.154})$$

Solii metalici se caracterizează printr-o puternică absorbție de lumină și o variație vădită a colorației în funcție de forma și mărimea particulelor. La un grad înalt de dispersie predomină absorbția consumptivă, solii absorb în domeniul verde-albastru al spectrului, fiind colorate în roșu. Pe măsură ce particulele se măresc, maximul absorbției se deplasează în domeniul roșu al spectrului și solii respectivi capătă o culoare albastră, iar absorbția consumptivă se reduce și crește absorbția conservativă (fictivă).

IV.6.2. Metodele optice de studiere a sistemelor coloidale

Fenomenul difuziei luminii stă la baza următoarelor metode optice de cercetare a sistemelor coloidale: ultramicroscopie, nefelometrie, turbidimetrie.

Ultramicroscopia se deosebește de microscopia obișnuită prin faptul că obiectul cercetat se iluminează lateral, astfel încât în câmpul microscopic datorită difuziei luminii apar puncte luminoase care indică prezența particulelor coloidale. Observările se fac pe un fond întunecat (nu în lumina transmisă ca la microscopul obișnuit), iar forța separatoare a ultramicroscopului permite detectarea particulelor cu dimensiunea de 2–3 nm.

Cu ajutorul ultramicroscopului se pot determina raza particulelor dispersoidului respectiv și gradul de dispersie.

Delimitând și măsurând volumul V în cuva cu solul cercetat, se face numărătoarea particulelor dispersoidului în volumul respectiv. Dacă în volumul V se găsesc n particule, atunci numărul particulelor într-o unitate de volum v va fi:

$$v = \frac{n}{V} \quad (\text{IV.155})$$

Cunoscând masa fazei disperse m la unitatea de volum a sistemului, se calculează masa unei particule M_p :

$$M_p = \frac{m}{v} = \frac{mV}{n} \quad (\text{IV.156})$$

Pentru particulele sferice

$$r = \sqrt[3]{\frac{3 M_p}{4 \pi \rho}} \quad (\text{IV.157})$$

ρ fiind densitatea fazei dispersate.

Metoda ultramicroscopică poate furniza informații indirecte și cu privire la forma particulelor coloidale. În cazul particulelor asimetrice (bastonașe, plăcuțe), datorită mișcării browniene, intensitatea luminii difuzate variază în funcție de poziția particulei față de fasciculul incident și apar fenomene de «licărire» (aprindere și stingere), pe când sistemele cu particule simetrice (sferice, cubice, octaedrice) se caracterizează printr-o luminozitate constantă.

Nefelometria este o metodă de analiză a sistemelor coloidale, cu ajutorul căreia se determină concentrația și dimensiunile particulelor dispersate prin compararea intensităților luminii difuzate de către sistemul de cercetare și un sistem etalon.

Vom scrie relația lui Rayleigh (IV.150) sub forma:

$$I_d = I_0 F \frac{C_v}{\lambda^4} \quad (\text{IV.158})$$

unde

$$F = 24\pi^3 \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2$$

iar $C_v = v/v$ este fracția de volum a fazei disperse.

Pentru două sisteme cu concentrațiile numerice ale fazei disperse egale ($v_1 = v_2$) și cu dimensiunile particulelor sferice diferite (r_1 și r_2), rezultă egalitatea:

$$\frac{I_{d1}}{I_{d2}} = \frac{r_1^3}{r_2^3} \quad (\text{IV.159})$$

Când două sisteme au dimensiunile particulelor egale, iar concentrațiile numerice ale fazei disperse sunt diferite, va fi valabilă expresia:

$$\frac{I_{d1}}{I_{d2}} = \frac{v_1}{v_2} \quad (\text{IV.160})$$

Cunoscând raportul I_{d1}/I_{d2} , se poate calcula concentrația sau raza particulelor dispersoidului, utilizând un etalon cu concentrația sau dimensiunile particulelor cunoscute.

Determinarea raportului I_{d1}/I_{d2} se face cu ajutorul nefelometrului (figura IV.33). În cuvele de sticlă 2 și 5 se introduc solul de analizat și, corespunzător, solul etalon, care se iluminează lateral cu un fascicul puternic de raze paralele ale sursei de lumină.

Lumina difuzată după reflexia pe prisme 3 și 4 pătrunde în ocularul aparatului. Cu ajutorul blocurilor opace 1 și 6 mărim sau micșorăm înălțimea coloanelor de lichid iluminate, în așa mod încât cele două semicercuri ale ocularului să fie egal luminate.

Este evident că în acest caz între înălțimile coloanelor de lichid iluminate și, respectiv, intensitățile luminii difuzate există o dependență invers proporțională:

$$\frac{I_{d1}}{I_{d2}} = \frac{h_2}{h_1} \quad (\text{IV.161})$$

Determinând valorile h_1 și h_2 , concentrația v_1 și raza r_1 ale particulelor fazei disperse se vor evalua respectiv cu formulele:

$$v_1 = v_2 \frac{h_2}{h_1}; \quad r_1 = r_2 \sqrt[3]{\frac{h_2}{h_1}} \quad (\text{IV.162})$$

unde: v_2 și r_2 — concentrația și raza particulelor dispersoidului etalonului utilizat; h_2 — înălțimea coloanei de lichid iluminat al sistemului etalon; h_1 — al sistemului cercetat.

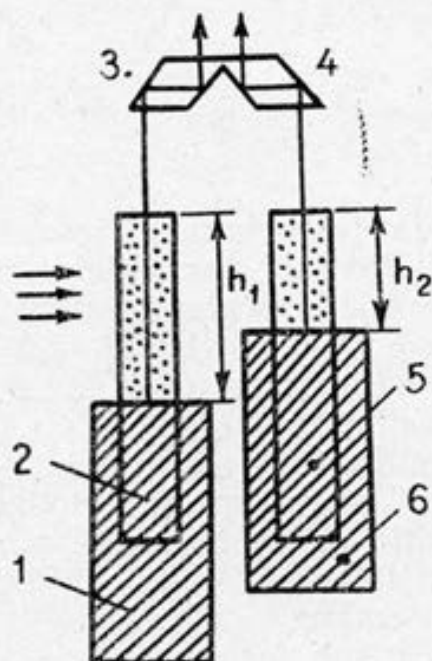


Fig. IV.33. Nefelometru

Turbidimetria este o metodă de determinare a concentrației și dimensiunilor particulelor dispersoidului într-un sistem dispers utilizând în acest scop intensitatea luminii transmise în sensul fasciculului incident.

La trecerea luminii printr-un strat elementar de sol cu grosimea dx diminuarea intensității luminii dI ca rezultat al difuziei se va exprima prin relația:

$$-dI = \tau I dx \quad (\text{IV.163})$$

unde: I — intensitatea luminii incidente; τ — coeficientul care caracterizează capacitatea solului de a difuza lumina și se numește turbiditate.

La integrarea relației (IV.163) între limitele $x=0$ și $x=l$ se obține

$$\ln \frac{I_0}{I_t} = \tau l = 2,3 D \quad (\text{IV.164})$$

unde D este densitatea optică.

Conform relației (IV.164), turbiditatea τ este o mărime invers proporțională distanței pe care trebuie să o propage lumina, pentru a-și micșora intensitatea inițială de e ori și poate fi calculată dacă cunoaștem valoarea densității optice:

$$\tau = \frac{2,3 D}{l} \quad (\text{IV.165})$$

Deoarece intensitatea luminii transmise poate fi exprimată prin diferența dintre intensitatea luminii incidente I_0 și a celei difuzate I_d , pentru $l=1$ cm, ecuația (IV.164) devine:

$$\ln \frac{I_0}{I_t} = \ln \frac{I_0}{I_0 - I_d} = \tau \quad (\text{IV.166})$$

Cum $I_d \ll I_0$, dezvoltarea în serie a logaritmului se poate opri la primul termen:

$$\ln \frac{I_0}{I_0 - I_d} = -\ln \left(1 - \frac{I_d}{I_0} \right) \approx \frac{I_d}{I_0} \quad (\text{IV.167})$$

și în consecință

$$\tau = \frac{I_d}{I_0} \quad (\text{IV.168})$$

Conform relației (IV.168), turbiditatea este numeric egală cu intensitatea luminii difuzate de 1 cm³ soluție în toate direcțiile atunci când intensitatea luminii incidente este egală cu o unitate.

Pentru sistemele care se supun legii lui Rayleigh putem scrie:

$$\tau = \frac{I_d}{I_0} = 24\pi^3 \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2 \frac{C_v}{\lambda^4} \quad (\text{IV.169})$$

unde $C_v = v v$ reprezintă frecvența de volum a fazei disperse.

Conform relației (IV.169), turbiditatea este direct proporțională cu concentrația și volumul particulelor fazei disperse. Aceasta permite determinarea concentrației și dimensiunilor particulelor dispersoidului în baza măsurărilor densităților optice ale sistemelor de cercetat și ale celor etalon prin utilizarea metodei comparative.

Modificând expresia (IV.169), obținem:

$$\frac{I_d}{I_0} = \tau = F \frac{C_v}{\lambda^4}, \quad (\text{IV.170})$$

unde

$$F = 24\pi^3 \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2.$$

Din relația (IV.170) rezultă formulele de calcul ale volumului și razei particulelor dispersoidului:

$$v = \frac{\tau \lambda^4}{C_v F}, \quad (\text{IV.171})$$

$$r = \sqrt[3]{\frac{3\tau \lambda^4}{4\pi C_v F}}. \quad (\text{IV.172})$$

Ecuatia lui Rayleigh se aplică numai pentru soli diluați, în care pot fi neglijate interacțiunile dintre particule și fenomenul difuziei multiple. De aceea pentru determinarea volumului și razei particulelor se utilizează mărimea turbidității obținută prin extrapolarea dependenței grafice a turbidității specifice $[\tau] = \tau/C_v$ de frecvența de volum a fazei disperse C_v :

$$\frac{\tau}{C_v} = f(C_v)$$

la $C_v = 0$:

$$[\tau]_0 = \lim \left(\frac{\tau}{C_v} \right)_{C_v \rightarrow 0..} \quad (\text{IV.173})$$

În cazul sistemelor coloidale cu o dispersie mai grosieră $\left(\frac{1}{20} \lambda < r < \frac{1}{6} \lambda \right)$ legea lui Rayleigh nu este aplicabilă și metoda difuziei luminii utilizată sub forma turbidimetriei necesită calcule complicate. De aceea pentru determinarea dimensiunilor particulelor dispersoidului în asemenea sisteme se folosesc formulele empirice ale lui Heller:

$$D = k \lambda^{-n} \quad (\text{IV.174})$$

și

$$\tau = k' \lambda^{-n} \quad (\text{IV.175})$$

unde k și k' sunt constante care nu depind de lungimea de undă.

Intensitatea luminii difuzate depinde de parametrul nondimensional Z , care caracterizează raportul dintre raza particulei r și lungimea de undă λ :

$$Z = \frac{8\pi r}{\lambda} \quad (\text{IV.176})$$

La majorarea lui Z mărimea exponentului lungimii de undă n scade, atingând valoarea 2 pentru particule cu o rază mai mare decât lungimea de undă. Ecuația lui Rayleigh poate fi aplicată pentru $Z \leq 2$. Pentru $2 \leq Z \leq 8$ valorile n sunt date în tabel:

Valoarea exponentului n din ecuațiile lui Heller
în funcție de parametrul Z

n	Z	n	Z
3,812	2,0	2,807	5,5
3,686	2,5	2,657	6,0
3,573	3,0	2,533	6,5
3,436	3,5	2,457	7,0
3,284	4,0	2,379	7,5
3,121	4,5	2,329	8,0
3,060	5,4		

Utilizând fotocolorimetrul, se determină densitățile optice ale sistemului de studiat pentru diferite valori ale lungimii de undă, după care se evaluează valorile respective ale turbidității cu formula (IV.165). Logaritmând expresia (IV.175) și reprezentând grafic $\lg \tau$ în funcție de $\lg \lambda$, se va obține o dreaptă, din coeficientul unghiular al căreia se va calcula valoarea exponentului lungimii de undă n . Utilizând tabelul de mai sus, se va determina valoarea Z corespunzătoare valorii exponentului n , apoi se va calcula raza particulei dispersoidului cu formula (IV.176).

Se menționează că metoda turbidității, fiind bazată exclusiv pe fenomenul de difuzie a luminii, se aplică numai pentru sisteme coloidale incolore. Această metodă de cercetare a sistemelor coloidale este preferată atunci când intensitatea luminii transmise prin sistem este mult mai mică decât cea inițială. Pentru valori mici ale turbidității se recomandă folosirea metodei nefelometrice.

Lucrarea 13

**Determinarea razei particulelor
unui sistem dispers pentru care este aplicabilă ecuația
lui Rayleigh prin metoda turbidimetrică**

Scopul lucrării: determinarea razei particulelor dispersoidului într-un sistem dispers incolor.

Utilajul, materialele și reactivii: fotocolorimetru, balonașe cotate, pipete, latex de polistiren cu grad înalt de dispersie.

Modul de lucru și interpretarea datelor

În această lucrare cele mai exacte rezultate se obțin când se lucrează cu solii monodispersi cu particule sferice. Ca modele coloidale în acest sens pot servi latexurile. Prin latex se subînțelege o suspensie de polimer sintetic cu un grad înalt de dispersie obținută prin polimerizare (nu prin dispersarea polimerilor în mediul de dispersie). Utilizând metoda polimerizării în emulsie, se pot obține latexuri de polistiren monodispers cu particule perfect sferice. Latexul inițial de polistiren se va dilua cu soluție de 1% amoniac în raportul: 1:2000; 1:3000; 1:4000; 1:5000; 1:6000; 1:8000; 1:10000. Apoi se vor măsura densitățile optice ale solilor obținuți cu fotocolorimetrul (vezi lucrarea 1, cap. II. 2.), utilizând filtrul de lumină nr. 6 ($\lambda = 540$ nm) și o cuvă cu lungimea de 5 cm. Pentru fiecare sol se fac trei măsurări și se determină valoarea medie a extincției. Din datele obținute se evaluează turbiditatea τ cu formula (IV.165). Frecvența de volum a fazei disperse se determină în baza masei monomerului și densității fazei disperse (densitatea particulelor de polistiren este egală cu $1,06 \text{ g/cm}^3$) sau cu formula

$$C_v = \frac{C}{\rho},$$

unde C este concentrația exprimată în g/cm^3 .

Reprezentând grafic $\tau/C_v = f(C_v)$, prin extrapolare la $C_v = 0$, se obține valoarea $[\tau] = [\tau]_0$, care se introduce în formula (IV.172) și se calculează raza particulelor. Mărimea funcției F se determină utilizând indicii de refracție $n_2 = 1,333$ și $n_1 = 1,593$ al apei și, respectiv, al polistirenului. Se ține cont de faptul că în formula (IV.172) λ este lungimea de undă în mediul respectiv, care se determină din raportul dintre lungimea de undă în vid λ_v și indicele de refracție al mediului de dispersie $\lambda = \frac{\lambda_v}{n_2}$.

Datele experimentale se trec într-un tabel de forma:

Fracția de volum a fazei disperse C_v , cm^3/cm^3	D	D_m	τ , cm^{-1}	τ/C_v , cm^{-1}	r , m

Lucrarea 14

Determinarea razei particulelor unui sistem dispers pentru care nu este aplicabilă ecuația lui Rayleigh prin metoda turbidimetrică

Scopul lucrării: determinarea razei particulelor dispersoidului într-un sistem dispers incolor.

Utilajul, materialele și reactivii: fotocolorimetru, balonașe, pipete, latex de polistiren, iodură de potasiu, nitrat de argint.

Modul de lucru și interpretarea datelor

Pentru determinarea razei particulelor fazei disperse se utilizează solul de iodură de argint obținut prin metoda condensării chimice descrise în lucrarea IV.11 (sau un sol de polistiren indicat de profesor, care pentru filtrul de lumină nr. 3 are o extincție între 0,7—0,95). Pentru solul respectiv se măsoară extincțiile D utilizând filtrele de lumină 1—8 ale fotocolorimetrului, lungimile de undă ale cărora sunt indicate în pașaportul aparatului. Pentru fiecare lungime de undă se fac 3 măsurări și se calculează mărimea medie D_m . (Schema fotocolorimetrului și modul de lucru sunt descrise în lucrarea 1. cap. II.2.) Utilizând valorile D_m , cu formula (IV.165) se evaluează turbiditatea solului pentru diferite lungimi de undă. Apoi se reprezintă grafic $\lg \tau$ în funcție de $\lg \lambda$, iar din panta dreptei obținute se calculează valoarea exponentului n din formula lui Heller (IV.175), conform expresiei:

$$\lg \tau = \lg k' - n \lg \lambda. \quad (\text{IV.177})$$

În tabelul de mai sus găsim valoarea parametrului Z corespunzătoare mărimii n . Raza particulelor dispersoidului se evaluează cu formula (IV.176), în care $\lambda = \lambda_v$ este valoarea medie a lungimii de undă și se determină din relația:

$$\lambda_v = \frac{\lambda_{v, \min} + \lambda_{v, \max}}{2} \quad (\text{IV.178})$$

Datele se introduc într-un tabel de forma:

Denumirea solului	Lungimea de undă în vid λ_v , nm	$\lg \lambda_v$	D	D_m	τ , cm^{-1}	$\lg \tau$	n	Z	r , m
-------------------	--	-----------------	-----	-------	---------------------------	------------	-----	-----	---------

Mărimea calculată r pentru un sistem polidispers reprezintă raza medie a particulelor, iar atunci când particula are formă neregulată, raza acesteia va fi considerată drept raza particulei sferice cu același volum și se va numi rază echivalentă.

PROPRIETĂȚILE ELECTROKINETICE ALE SISTEMELOR DISPERSE

IV.7.1. Fenomene electrokinetice. *Structura stratului dublu electric*

La suprafața de separație dintre două faze apar spontan sarcini electrice care condiționează existența unei diferențe de potențial. Astfel la limita de contact Me/soluție apare un potențial de electrod ca urmare a trecerii ionilor din metal în soluție sau invers. La punerea în contact a două faze, conform regulii empirice a lui Cohen, faza cu permitivitate electrică mai mare se încarcă pozitiv. Sarcina electrică a suprafețelor de separație poate fi determinată și de adsorbția selectivă a ionilor sau de disocierea moleculelor și grupelor superficiale, cât și de adsorbția moleculelor polare urmată de disocierea lor (cap. IV.3.6; IV.4.1, a).

Prezența sarcinii electrice la particulele dispersoidului poate fi pusă în evidență prin studierea fenomenelor care au loc la trecerea curentului electric printr-un sistem dispers. Punând sistemul dispers într-un câmp electric constant, particulele dispersoidului se deplasează spre unul dintre electrozi (figura IV.34, b). Acest fenomen descoperit de Reiss se numește electroforeză.

Dacă într-un tub în formă de U în partea inferioară se află faza dispersă imobilă a unui sistem dispers, la aplicarea unei diferențe de potențial se observă migrarea lichidului spre unul din electrozi, fenomen numit electroosmoză (figura IV.34, a). În cazurile menționate aplicarea unei diferențe de potențial din exterior provoacă fenomenul de transport al fazei disperse sau al mediului de dispersie.

Experiențele au arătat că la transportul fazei disperse sau al mediului de dispersie în sistemele coloidale apar diferențe de potențial. Astfel, dacă într-un vas de sedimentare în drumul particulelor dispersoidului care sedimentează se introduc doi electrozi la diferite înălțimi, între ei apare o diferență de potențial semnalată de către Dorn (1880) și numită potențial de sedimentare (figura IV.34, b).

Atunci când cu ajutorul unei presiuni exterioare se forțează lichidul să curgă printr-o diafragmă poroasă, între doi electrozi așezați pe ambele părți ale diafragmei apare o diferență de potențial descoperită de că-

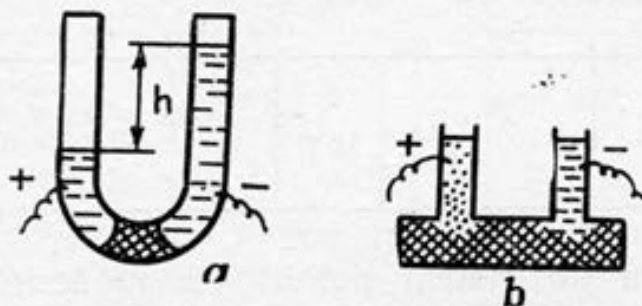


Fig. IV.34. Schema experimentelor de evidențiere a electroosmosei (a) și electroforezei (b)

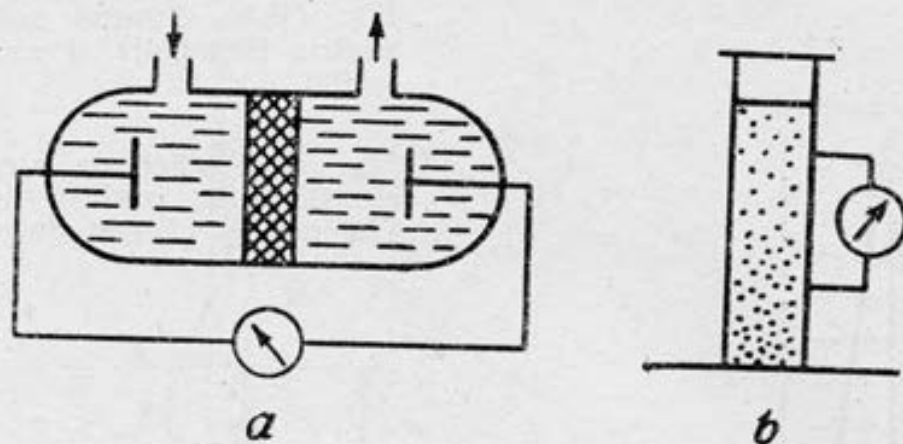


Fig. IV.35. Schema experiențelor de determinare a potențialelor de curgere (a) și de sedimentare (b)

tre Quinque (1859) și numită potențial de curgere (figura IV. 35, a).

Aceste fenomene ale coloizilor numite electrocinetice apar evident datorită sarcinilor opuse ale suprafețelor de separație dintre faze.

Potențialul care apare la mișcarea relativă a fazelor în contact se numește potențial electrocinetic sau zeta (ξ). Valoarea potențialului electrocinetic determinată experimental depinde de concentrația și valența electrolitului în faza lichidă.

După cum s-a menționat în capitolul IV.3.6, sarcinile suprafeței din motiv de neutralitate electrică sunt compensate de ioni de semn contrar (contraioni), formând un strat dublu electric (SDE) (figura IV.36).

Studiul fenomenelor electrocinetice a condus la elaborarea teoriilor stratului dublu electric și la explicarea influenței diferiților factori asupra structurii lui.

Conform teoriei lui Helmholtz (1879), stratul dublu electric este asemănător unui condensator plan, ale cărui armături sunt fixate rigid la distanța δ , apropiată ca valoare de raza ionului hidratat (10^{-10} m), iar potențialul electric variază liniar de la o fază la alta (figura IV.36). Modelul SDE fix al lui Helmholtz nu poate explica fenomenele electrocinetice și influența electrolitilor indiferenți asupra potențialului zeta.

Particula coloidală, spre exemplu, reprezentată schematic în baza acestui model prin formula $\{mAgInI-nK^+\}^0$, nu posedă sarcină electrică și deci nu va migra în câmpul electric. Dacă vom admite faptul că granița de alunecare este situată între armăturile SDE, atunci potențialul determinat în urma studiului electroforezei ar trebui să fie egal cu căderea totală de potențial φ_0 (figura IV.36). Însă experiențele au demonstrat că potențialul electrocinetic zeta, de regulă, este mai mic decât potențialul total φ_0 și scade la adăugarea electrolitului indiferent (pe când potențialul total φ_0 , sarcina căruia depinde de natura și concentrația ionilor determinanți de

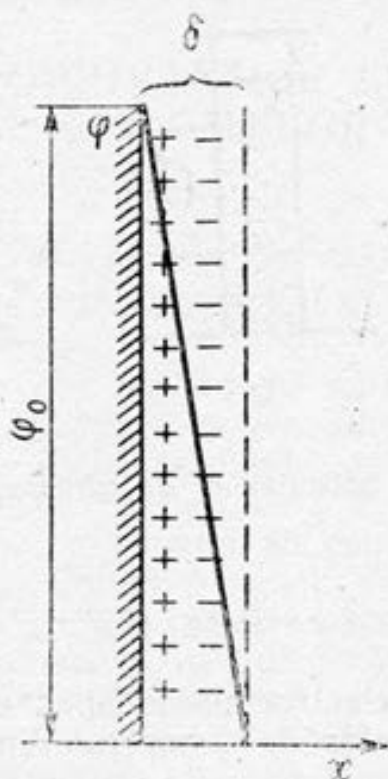
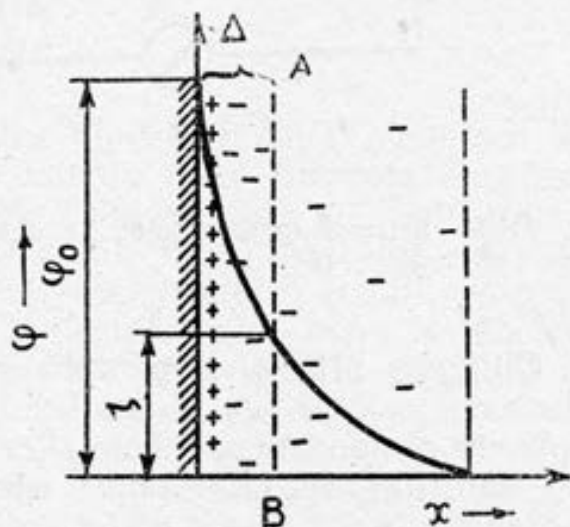


Fig. IV.36. Schema straturii dublu electrice Helmholtz și căderea de potențial

Fig. IV.37. Schema straturii dublu electrice difuz conform teoriei Gouy-Chapman și căderea de potențial



potențial, nu poate fi modificat la adăugarea electrolitului indifereent).

Pe lângă aceasta, conform considerentelor hidrodinamice, granița de alunecare la deplasarea fazei disperse față de mediul de dispersie e situată la o distanță mai mare decât grosimea SDE fix δ .

Dezvoltarea ulterioară a teoriei SDE a condus la elaborarea teoriei straturii dublu difuz a lui Gouy (1910) și Chapman (1913) și teoriei straturii dublu mixt a lui Stern (1924), completată de Graham (1941).

Conform teoriei straturii difuz, contraionii SDE sunt atrași de suprafața încărcată cu forțe electrostatice (ca și în cazul SDE fix), însă în urma agitării termice tind să se dispună uniform în soluție printr-o difuzie spontană. Distribuția contraionilor care formează stratul difuz este asemănătoare atmosferei ionice din teoria Debye-Hückel. Repartiția difuză a contraionilor duce la o scădere lentă a potențialului conform unei curbe pe măsura îndepărtării de la suprafață (figura IV.37).

Granița de alunecare AB conform teoriei SDE difuz este situată la o distanță de la suprafață Δ unde sarcinile ionilor determinanți de potențial nu sunt complet compensate. Astfel potențialul electrocinetic constituie o parte din potențialul total φ_0 . La adăugarea electrolitului indifereent, datorită forțelor electrostatice, are loc comprimarea SDE, din care cauză potențialul zeta se micșorează (figura IV.38).

Neglijarea dimensiunilor proprii ale ionilor, considerându-i sarcini punctiforme, a dus la obținerea unor valori teoretice ale capacității SDE mult mai mari decât valorile experimentale, ceea ce

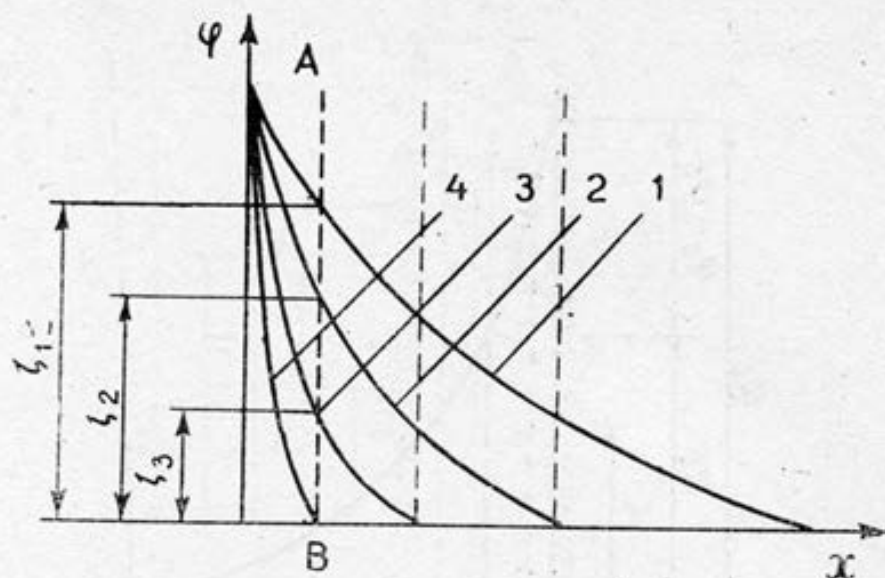


Fig. IV.38. Căderea de potențial în stratul difuz sub influența electrolitului indiferent

constituie una din obiecțiile de bază ale teoriei Gouy-Chapman.

Ținând cont de neajunsurile teoriei Gouy-Chapman, Stern a elaborat teoria stratului dublu mixt, conform căreia contraionii de o mărime definită sunt atrași de suprafața solidă încărcată electric nu numai prin forțe electrostatice, ci și datorită forțelor de adsorbție. Se presupune că SDE este format din 2 părți: o parte compactă determinată de forțele adsorbției specifice care acționează asupra ionilor ce vin în contact direct cu suprafața, și a doua parte formată din contraioni aranjați sub forma stratului difuz Gouy. Dependența potențialului de distanța x de la suprafață în cazul modelului SDE mixt este prezentată în figura IV.39. O parte din contraionii hidratați se apropie de suprafața solidă la distanța δ , formând stratul compact (stratul Helmholtz) de contraioni și potențialul electric variază liniar cu distanța. Restul contraionilor se găsesc la o distanță mai mare, formând stratul difuz. În acest domeniu potențialul variază exponențial cu distanța. Căderea de potențial în stratul difuz este egală cu φ_0 , iar în stratul compact cu $\varphi_0 - \varphi_\delta$ (figura IV.39).

Deoarece grosimea stratului de lichid hidrodinamic aderent la suprafața solidă este mai mare decât δ , granița de alunecare este considerată la distanța Δ de peretele solid ($\Delta > \delta$), iar căderea de potențial din stratul difuz la granița de alunecare definește potențialul electrocinetic.

Conform teoriei stratului dublu mixt, adăugarea contraionilor polivalenți cu proprietăți tensioactive pronunțate conduce nu numai la neutralizarea particulei, ci și la schimbarea semnului sarcinii particulei, adică la schimbarea semnului sarcinii potențialului datorită adsorbției unei cantități supraechivalente de contraioni (figura IV.40). Adăugarea unei cantități relativ mici de electrolit

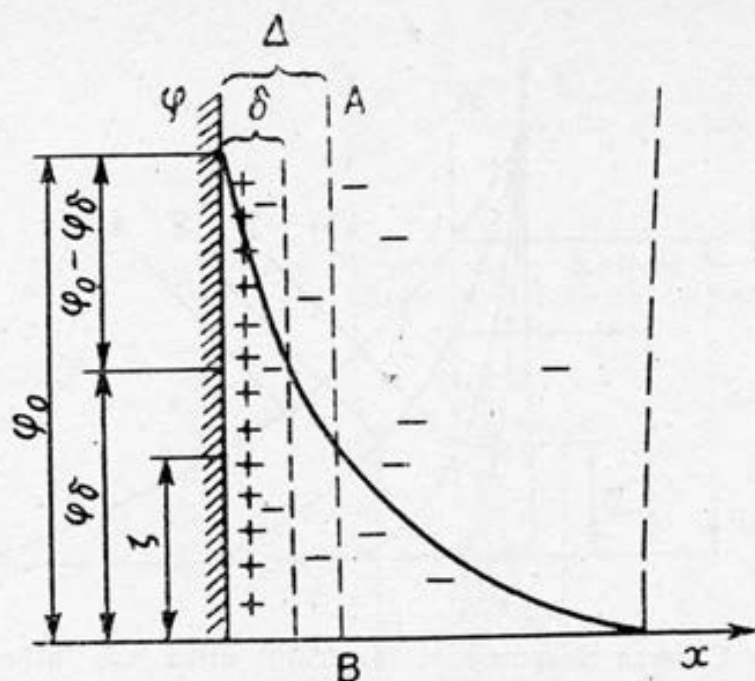


Fig. IV.39. Schema stratului dublu electric mixt conform teoriei Stern și căderea de potențial

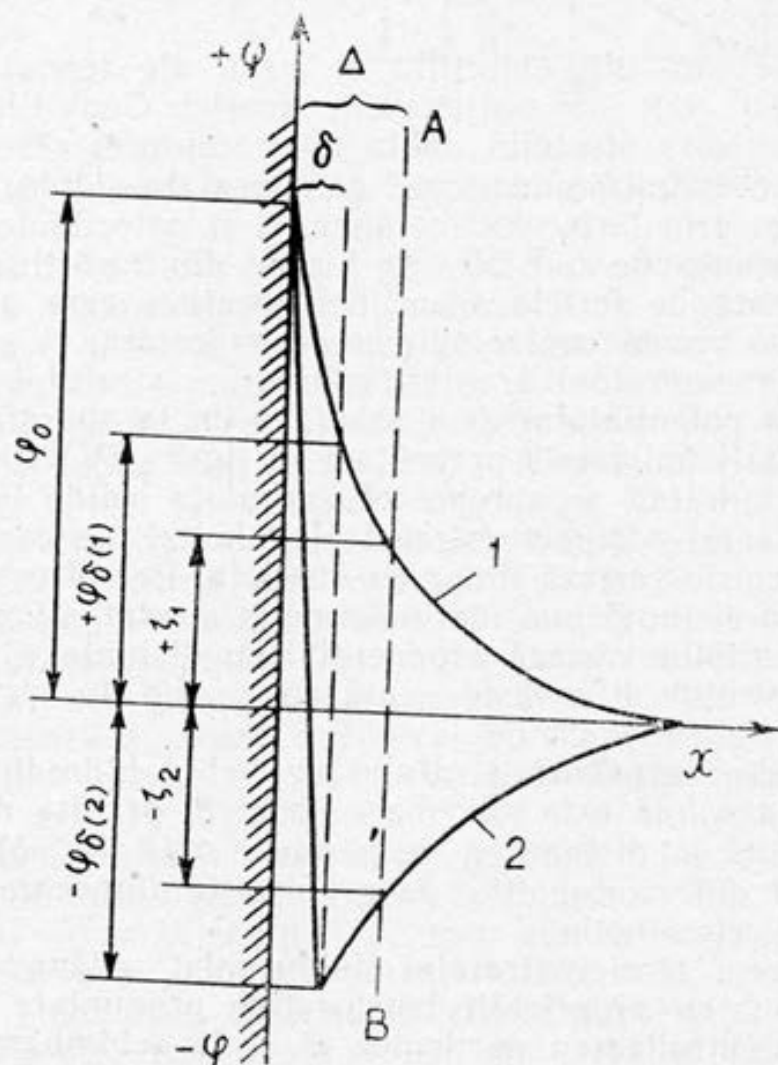


Fig. IV.40. Schimbarea semnului potențialului electrocinetic la adsorbția ionilor polivalenți: 1 — căderea de potențial până la adsorbție; 2 — căderea de potențial după adsorbție

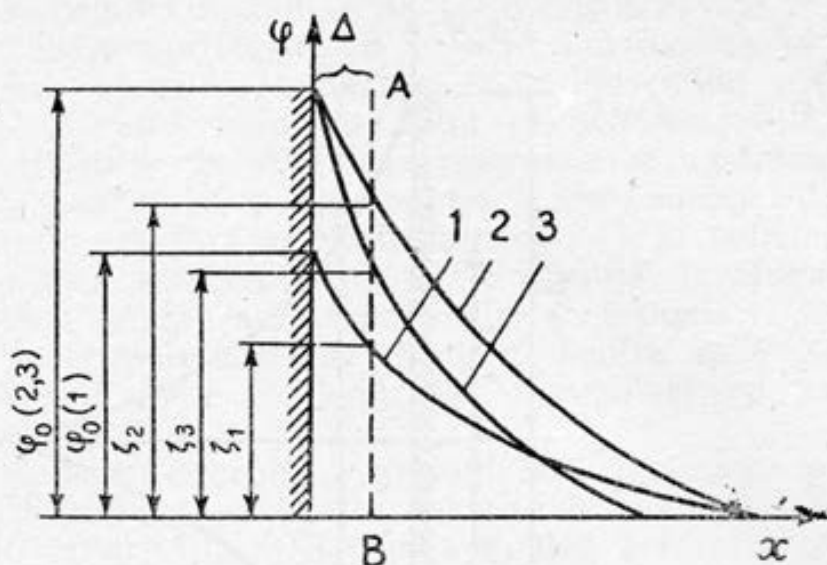


Fig. IV.41. Dependența potențialului electrocinetic de concentrația electrolitului neindiferent: 1 — curba căderii de potențial până la adăugarea electrolitului neindiferent; 2 — curba căderii de potențial după adăugarea electrolitului neindiferent; 3 — curba căderii de potențial după adăugarea unei cantități considerabile de electrolit neindiferent

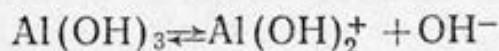
neindiferent care conține ioni determinanți de potențial duce la creșterea potențialului total φ și totodată la creșterea potențialului electrocinetic ξ ca urmare a adsorbției unei cantități mici de ioni determinanți de potențial pe suprafața solidă. La mărirea ulterioară a concentrației electrolitului neindiferent potențialul total rămâne același, pe când potențialul electrocinetic se micșorează (figura IV.41).

La adăugarea electrolitului neindiferent e posibilă inversarea semnului atât al potențialului total, cât și al potențialului electrocinetic. Astfel, la adăugarea KI la un sol de iodură de argint obținut în exces de AgNO_3 valorile pozitive ale potențialelor φ și ξ scad, devenind egale cu zero când toate sarcinile pozitive ale suprafeței sunt neutralizate. La creșterea concentrației de KI adsorbția ionilor I^- provoacă schimbarea sarcinii suprafeței care devine negativă ($\varphi < 0$, $\xi < 0$) și curba trece sub abscisă (figura IV.42).

Astfel particulele coloidale pozitive: $\{[m\text{AgInAg}^+(n-x)\text{NO}_3^-]^{x+} \times x\text{NO}_3^-\}^0$ la adăugarea unui exces de KI se vor reîncărca cu sarcină negativă: $\{[m\text{AgInI}^-(n-x)\text{K}^+]^{x-} x\text{K}^+\}^0$.

Variația pH-ului la fel cauzează modificarea potențialului total φ și a potențialului ξ , datorită proprietăților tensioactive pronunțate ale ionilor H^+ și OH^- . O importanță deosebită are influența pH-ului asupra SDE al polielectrolitilor amfoteri.

Spre exemplu, într-un mediu slab acid moleculele superficiale ale particulelor coloidale de hidroxid de aluminiu vor disocia conform ecuației:



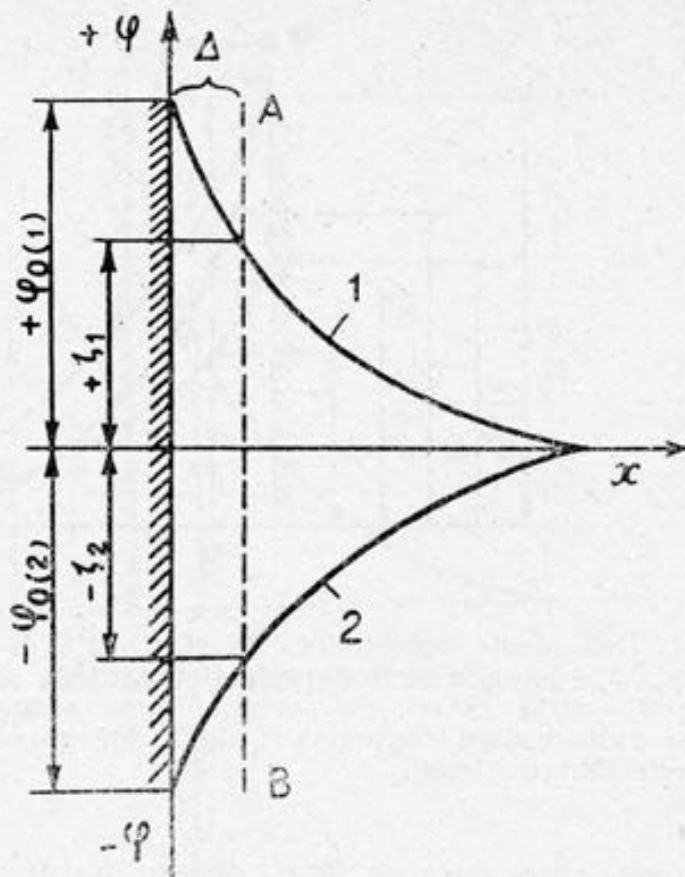
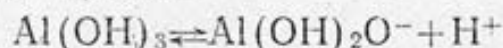


Fig. IV.42. Schimbarea semnului potențialelor φ_0 și ξ la adăugarea electrolitului neindiferent

Particula coloidală se va încărca cu sarcină pozitivă ($\varphi > 0$; $\xi > 0$).

Într-un mediu slab bazic ionizarea suprafeței particulelor coloidale are loc în modul următor:



Particula coloidală se va încărca cu sarcină negativă ($\varphi < 0$; $\xi < 0$). Deci la creșterea pH-ului are loc schimbarea semnului potențialelor φ și ξ . Este evident că la un anumit pH, numit punct izoelectric (p. i.), potențialul electrocinetic ξ va avea valoare nulă, iar particula se va afla în stare izoelectrică și nu se va deplasa în câmpul electric. Valoarea pH-ului la care sarcina netă a particulei este egală cu zero se numește punct de sarcină zero (p. s. z.).

Aminoacizii, respectiv proteinele, se încarcă pozitiv sau negativ în funcție de pH-ul și tăria ionică a mediului de dispersie. Punctul izoelectric este o proprietate importantă și se utilizează pentru caracterizarea și identificarea proteinelor.

Numărul sarcinilor pozitive și negative ale unui macroion amfoter în prezența unui electrolit care se adsoarbe pe suprafața macroionului este diferit de numărul sarcinilor proprii ale aceluiași macroion fără electrolit. Din această cauză se introduce noțiunea de

punct izoionic definit ca punct de neutralitate a macroionilor în prezența ionilor unui electrolit. Punctul de neutralitate al macroionilor amfoteri la neutralizarea cu un acid sau o bază va fi numit punct izoelectric. Punctul izoelectric al aminoacizilor este identic cu punctul de sarcină zero, pe când la polielectroliții amfoteri adsorbția electroliților pe suprafața macroionilor modifică densitatea electrică a suprafeței și aceste puncte nu coincid întotdeauna. Fiind punct de viteză zero al electroforezei, p. i. al polielectroliților amfoteri denotă că sarcina particulei la granița de alunecare este nulă și nu indică sarcina netă a particulei. P. i. poate fi determinat prin metoda electroforetică notând pH-ul pentru care mobilitatea electroforetică este nulă. Evident prin extrapolarea p. i. la tărie ionică nulă se obține p. s. z.

Teoria SDE Stern prezintă avantajul față de teoriile precedente de a explica calitativ și cantitativ fenomenele coloidale electrocinetice. Calculele capacității SDE prin aplicarea acestei teorii a condus la valori teoretice apropiate de cele experimentale.

Completările teoriei lui Stern de către Graham se reduc la introducerea noțiunilor de strat intern Helmholtz (SIH), format din ioni determinanți de potențial deshidratați și chemosorbiți pe suprafața solidă, și de strat extern Helmholtz (SEH), format din contraioni atrași electrostatic, care împreună constituie stratul fix. A treia parte a SDE, care începe de la SEH, este stratul difuz.

Studiul electroforezei permite determinarea sarcinii solilor și evaluarea valorii potențialului electrocinetic ξ .

La trecerea curentului electric printr-un sistem dispers contraionii mobili din stratul difuz se vor îndrepta către electrodul respectiv, iar particulele încărcate se vor deplasa în direcția opusă spre celălalt electrod. Potențialul electrocinetic ξ care apare la granița de alunecare se va calcula cu relația Helmholtz-Smoluhowski:

$$\xi = \frac{\eta u}{\varepsilon \varepsilon_0 H} \quad (\text{IV.179})$$

unde: u — viteza de deplasare a particulelor în mediul cu viscozitatea η și permitivitatea electrică ε ; ε_0 — permitivitatea vidului ($\varepsilon = 8,85 \cdot 10^{-2}$ F/m); H — gradientul de potențial exprimat prin raportul dintre tensiunea E și distanța dintre electrozi l măsurată prin interiorul lichidului:

$$H = E/l [V/m].$$

Relația (IV.179) poate fi scrisă sub forma

$$\xi = \frac{\eta u_0}{\varepsilon \varepsilon_0} \quad (\text{IV.180})$$

unde u_0 este mobilitatea electroforetică, care se determină cu formula:

$$u_0 = \frac{u}{t} = \frac{h/t}{H} = \frac{h/t}{E/l} \quad (\text{IV.181})$$

și are valoarea aproximativă egală cu $5 \cdot 10^{-8} \frac{m^2}{sV}$.

Relația (IV.179) este valabilă atunci când dimensiunile particulelor sunt suficient de mari în raport cu grosimea stratului dublu electric. În cazul unui sistem coloidal liofob cu grad înalt de dispersie potențialul electrocinetic se va evalua cu relația lui Hückel:

$$\xi = \frac{2\eta u_0}{3\varepsilon\varepsilon_0} \quad (IV.182)$$

Exprimând viteza electroforetică u în cm/s, gradientul de potențial H va fi $H = \frac{E(V)}{300 l(\text{cm})}$ u. e. s. și pentru evaluarea valorii potențialului electrocinetic în volți în locul formulei (IV.180) se va utiliza formula $\xi = \frac{4\pi\eta ul}{\varepsilon E} 300^2 (V)$.

Relația (IV.182) a fost dedusă pentru condițiile de egalare a forței electrice care acționează asupra particulei și a forței de frecare fără a ține cont de micșorarea vitezei particulelor prin efectul de frânare electroforetică și de relaxare. Sub acțiunea câmpului electric exterior stratul difuz de contraioni al miclei se deplasează în sens contrar mișcării particulei coloidale. Drept consecință apare efectul de frânare electroforetică a mișcării particulei. Pe lângă aceasta, sub acțiunea câmpului exterior are loc distrugerea simetriei SDE, cauzând de asemenea o micșorare a vitezei de electroforeză, numită frânare de relaxare.

În baza teoriei Debye-Hückel a electroliților tari, luând în considerație efectul frânării electroforetice, Henry generalizează ecuațiile (IV.180) și (IV.182), sub forma:

$$\xi = \frac{2\eta u_0}{3\varepsilon\varepsilon_0} f(\kappa r), \quad (IV.183)$$

unde valoarea coeficientului $f(\kappa r)$ depinde de inversul grosimii SDE κ și de raza particulei coloidale r . Pentru valori mari ale produsului $\kappa r \gg 1$, $f \rightarrow 1,5$ și ecuația (IV.183) se transformă în (IV.180). Atunci când $\kappa r \ll 1$, $f \rightarrow 1$ este valabilă relația lui Hückel (IV.182). În domeniul intermediar al valorilor produsului κr coeficientul $f(\kappa r)$ depinde de forma și orientarea particulelor în câmpul electric.

Studiul electroforezei se poate efectua în 2 moduri: 1) macroscopic, urmărind viteza de deplasare a interfeței dintre soluția coloidală și lichidul de contact; 2) microscopic, observând la ultramicroscop sau la microscop mișcarea particulelor într-un câmp electric constant.

Cel mai simplu aparat pentru cercetarea electroforezei prin metoda interfeței mobile este aparatul lui Burton (figura IV.43, a). El constă dintr-un tub larg de sticlă 3, în formă de U, la care este sudat un tub îngust terminat cu o pâlnie 5 și prevăzut cu un

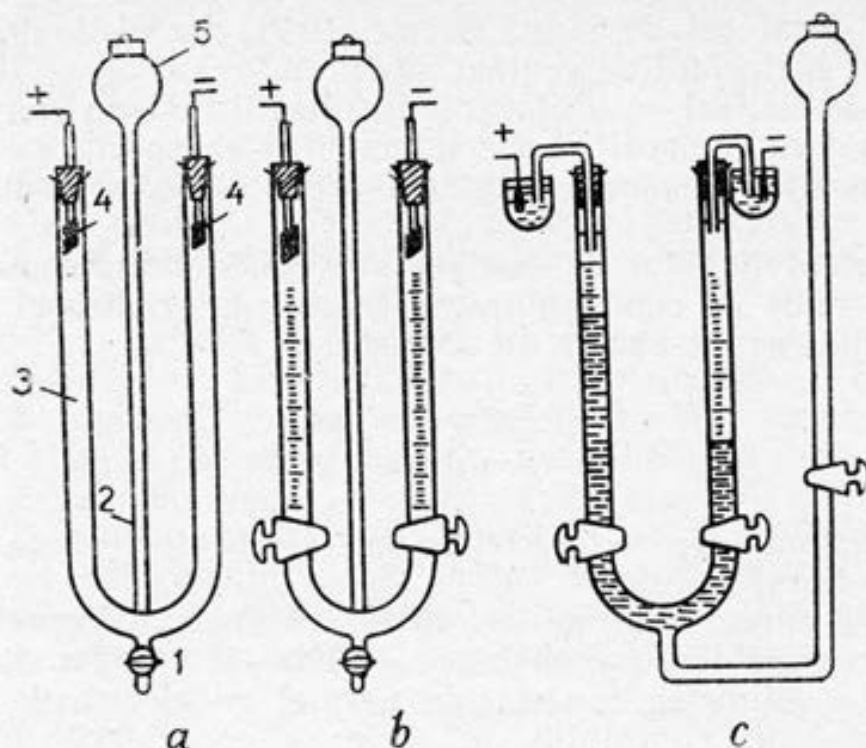


Fig. IV.43. Aparate de macroelectroforeză (metoda interfeței mobile)): *a* — aparatul Burton; *b* — aparatul Cohen; *c* — aparatul tip Ceaikovski

robinet 1. Ținând robinetul 1 închis, în tubul îngust 2 se toarnă o cantitate mică de sol, după care, prin întredeschiderea atentă a robinetului 1, canalul acestuia se umple cu sol, astfel încât în canal să nu rămână bule de aer și ca solul să nu pătrundă în partea inferioară a tubului în formă de U. Apoi robinetul 1 se închide și tubul 2 se umple prin pâlnia 5 cu sol. Tubul 3 se umple cu lichidul de contact până la jumătatea înălțimii brațelor. Aparatul se fixează pe stativ și, deschizând cu atenție robinetul 1, se introduce încet în tubul 3 soluția coloidală, care împinge lichidul de contact în sus. Astfel în tubul 3 se obține o suprafață de separație netă între sol și lichidul de contact. În lichidul de contact se introduc electrozi de platină 4 uniți cu o sursă de curent continuu. Apoi în unul din brațele tubului 3 se observă viteza de coborâre a suprafeței de separație dintre solul colorat și lichidul de contact. Mai frecvent se utilizează aparatul Cohen (figura IV.43, *b*), prevăzut cu două robinete, ceea ce ușurează umplerea aparatului și menținerea unei suprafețe de separație nete între sol și lichidul de contact. Spre deosebire de aparatele *a* și *b* din figura IV.43, în aparatul *c* din aceeași figură, în ambele brațe ale tubului U se cufundă extremitățile a 2 tuburi umplute cu un gel de agar-agar, saturat cu clorură de potasiu. În 2 pahare mici se toarnă soluție de sulfat de cupru și se cufundă electrozi de cupru, legați cu o sursă de curent electric continuu, și extremitățile opuse ale tuburilor cu agar-agar. Astfel se înlătură polarizarea electrozilor și curenții de convecție care apar datorită faptului că lichidul din mijlocul tubului venit în contact cu electrozii la trecerea curentului electric se încălzește

mai puternic decât cel de lângă perete. Prin efectul Joule, interfața dintre sol și lichidul de contact devine difuză.

Ca lichid de contact se utilizează un ultrafiltrat sau centrifugat ori un alt lichid cu compoziția și conductibilitatea specifică κ , apropiate de compoziția și conductibilitatea specifică κ_0 a mediului de dispersie.

În cazul când lichidul de contact are conductivitatea κ_0 , care se deosebește mult de conductivitatea solului κ , gradientul de potențial al solului se va evalua cu formula:

$$H = \frac{E}{\frac{\kappa}{\kappa_0} (l - l_i) + l_i} \quad (\text{IV.184})$$

unde l_i este distanța dintre interfețele sol—lichid de contact, măsurată prin interiorul solului.

Ca sursă de curent continuu se utilizează un transformator sau o baterie de acumulatele cu tensiunea de 100—150 V. Tensiunea se măsoară cu un voltmetru conectat în paralel cu electrozii. Pentru controlul intensității curentului, în serie se conectează un miliampermetru.

Lucrarea 15

Determinarea potențialului electrocinetic al solului de hidroxid feric prin metoda electroforetică

Scopul lucrării: determinarea potențialului electrocinetic prin metoda electroforetică (metoda interfeței mobile); modificarea lui în prezența electroliților.

Utilajul, materialele și reactivii: aparat de macroelectroforeză, o sursă de curent continuu, voltmetru, cronometru, flacoane, pipete, pâlnie, 250 ml sol de hidroxid feric dializat, soluție HCl (0,2 mol/l), soluție Na₂SO₄ (0,01 mol/l), soluție KOH (0,2 mol/l), hârtie de filtru.

Modul de lucru și interpretarea datelor

Aparatul de macroelectroforeză în prealabil se spală cu amestec cromatic și apă distilată, după care se usucă.

Se utilizează solul de hidroxid feric preparat și dializat în modul descris în lucrarea IV.11.

În 4 flacoane numerotate se toarnă câte 50 ml sol dializat și se adaugă o anumită cantitate de electrolit:

Flaconul 1	1 ml soluție HCl (0,2 mol/l)
Flaconul 2	1 ml soluție HCl (0,2 mol/l) + 1 ml soluție Na ₂ SO ₄ (0,01 mol/l)

Flaconul 3	0,4 ml soluție KOH (0,2 mol/l)
Flaconul 4	0,4 ml soluție KOH (0,2 mol/l) + 1 ml soluție Na ₂ SO ₄ (0,01 mol/l)

În următoarele 4 flacoane (5—8) în mod analogic se prepară lichidele de contact, adăugând aceleași cantități de electrolit la 50 ml de apă distilată. Apoi aparatul de electroforeză se umple cu soluțiile obținute și, respectiv, cu lichidele de contact (solul din flaconul 1 cu lichidul de contact din flaconul 5 etc.). Înainte de a începe experiența, se notează poziția interfeței sol—lichid de contact în ambele brațe ale tubului în formă de U. Apoi electrozii se conectează la o sursă de curent continuu și se notează timpul. După anumite intervale de timp, înregistrate cu ajutorul cronometrului, se notează distanțele respective h la care se coboară interfața sol—lichid de contact. Măsurările se fac pentru solul dializat, utilizând ca lichid de contact apa distilată, și pentru solurile din flacoanele 1—4 utilizând lichidele de contact respective din flacoanele 5—8.

Cu formula $u = \frac{h}{t}$ [m/s] se determină viteza electroforetică pentru diferite intervale de timp și se evaluează mărimea ei medie pentru fiecare sol. Apoi se calculează mobilitatea electroforetică u_0 și potențialul electrocinetic ξ respectiv cu formulele (IV.181) și (IV.180). Mersul electroforezei se urmărește timp de 30—40 min. Rezultatele măsurărilor și ale calculelor pentru fiecare sol se introduc în tabel.

Nr. flaconului	Concentrația electrolitului din sol, mol/l	Gradientul de potențial H , V/m	Distanța h la care se deplasează limita sol—lichid de contact, m	t , s	u , m/s	$\frac{u_0}{\text{sV}}$	ξ , V
----------------	--	-----------------------------------	--	---------	-----------	-------------------------	-----------

Se explică rezultatele obținute.

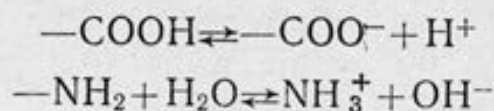
Lucrarea 16

Determinarea punctului izoelectric al gelatinei

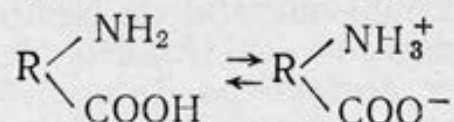
Scopul lucrării: determinarea punctului izoelectric al gelatinei în baza variației viscozității și turbidității cu pH-ul soluțiilor.

Utilajul, materialele și reactivii: pH-metru, fotocolorimetru, cronometru, viscozimetru Ostwald, flacoane, pipete, soluție de gelatină 0,75—1%, soluție HCl (0,05 mol/l), soluție KOH (0,01 mol/l), alcool etilic.

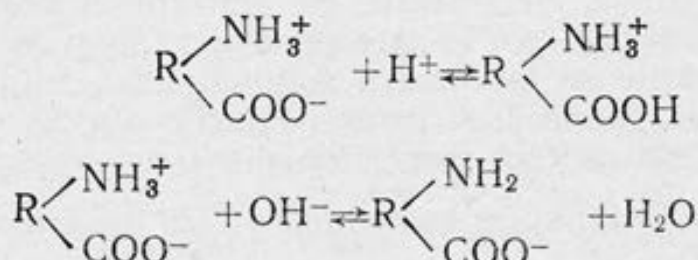
Moleculele de proteină conțin atât grupe carboxil, cât și grupe aminice și disociază în soluții apoase ca acizi și ca baze:



În soluțiile aminoacizilor are loc trecerea protonului de la grupa acidă $-\text{COOH}$ la grupa bazică $-\text{NH}_2$ și se formează amfiioni:



Acești ioni bipolari reacționează cu acizii și bazele conform reacțiilor:



În punctul izoelectric al aminoacizilor concentrația particulelor încărcate pozitiv este egală cu concentrația particulelor încărcate negativ: $[\text{NH}_3^+\text{RCOOH}] = [\text{NH}_2\text{RCOO}^-]$. Notând prin K_a constanta de disociere acidă și prin K_b constanta de disociere bazică, concentrația ionilor de hidrogen în punctul izoelectric se va exprima cu formula:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_a}{K_b} K_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (\text{IV.185})$$

unde $K_{\text{H}_2\text{O}}$ este produsul ionic al apei.

Macromoleculele polielectroliților amfoteri proteinele schematic exprimate prin formula $\text{HONH}_3-\text{R}-\text{COOH}$ în soluții se încarcă negativ sau pozitiv, în funcție de numărul grupelor funcționale acide și bazice și de valorile constantelor de disociere ale acestora. O proteină acidă la dizolvare transmite în soluție un număr de ioni de hidrogen mai mare decât numărul ionilor de hidroxil, formând un pH acid, și în consecință se încarcă cu sarcină negativă (numărul sarcinilor negative $-\text{COO}^-$ de pe suprafața macroionului fiind mai mare decât numărul sarcinilor pozitive $-\text{NH}_3^+$). La adăugarea unui acid tare disocierea grupelor acide $-\text{COOH}$ scade, iar a grupelor bazice $-\text{NH}_3\text{OH}$ crește și numărul sarcinilor negative $-\text{COO}^-$ se micșorează, egalându-se în p. i. cu numărul sarcinilor pozitive $-\text{NH}_3^+$. Deci p. i. al proteinelor acide se află la un pH acid mai mic decât pH-ul obținut la dizolvarea proteinei acide. Adăugarea în continuare a acidului conduce la schimbarea semnului sarcinii macroionului. La un $\text{pH} < \text{p. i.}$ pe suprafața macroionului predomină grupele pozitive $-\text{NH}_3^+$. Adăugarea unei baze intensifică disocierea grupelor funcționale acide. În consecință se mărește numărul sarcinilor negative ale macroionului. Raționamente analogice pu-

tem face și în cazul proteinelor bazice la dizolvarea cărora în apă se obține un pH bazic. Proteina bazică se încarcă în soluție cu sarcini pozitive datorită grupelor —NH_3^+ , care predomină pe suprafața macroionului, și la adăugarea unei baze numărul sarcinilor pozitive scade, egalându-se cu numărul sarcinilor negative la un $\text{pH} = \text{p. i.}$ situat mai sus de $\text{pH} = 7$ și mai sus decât pH-ul obținut la dizolvarea proteinei bazice în apă. Adăugarea în continuare a unei baze va schimba semnul sarcinii macroionului de la pozitiv la negativ.

În p. i. proteina lipsită de sarcină se strânge în ghem, iar soluția respectivă este nestabilă și coagulează, caracterizându-se cu o turbiditate maximă. Viscositatea soluției de proteină în punctul izoelectric este minimă. La un pH mai mic sau mai mare decât p. i. macroionul proteinei încărcat cu sarcini pozitive sau negative, în urma repulsiei electrostatice, își va schimba configurația. Ghemul poliamfolic se desface și soluția de proteină devine mai stabilă, turbiditatea scade, iar viscositatea crește. Cantitățile mari de acid tare sau bază alcalină blochează disocierea grupelor funcționale și macroionul se strânge iarăși în ghem. De aceea curba $\eta = f(\text{pH})$ se caracterizează prin mai multe puncte extremale. Adăugarea unui solvent organic într-o soluție de proteină datorită efectului de deshidratare și micșorare a constantei dielectrice conduce la micșorarea solubilității proteinei și în soluție se produce o tulburare, intensitatea ei fiind maximă în p. i.

Modul de lucru și interpretarea datelor

Punctul izoelectric al gelatinei se determină prin măsurarea turbidității (sau observarea vizuală a gradului de tulburare a soluțiilor) și prin măsurarea viscozității acestora în funcție de pH.

Se prepară în prealabil 200 ml soluție de gelatină 0,75—1%. După îmbibarea gelatinei în apă distilată, amestecul se încălzește pe baie de apă la 50°C până la dizolvarea completă.

1. În 9 flacoane numerotate (1—9) se introduc câte 10 ml soluție de gelatină filtrată (0,75% sau 1%), după care se adaugă soluțiile HCl (0,005 mol/l), KOH (0,01 mol/l) și apă distilată în următoarele proporții:

Nr. flaconului	V_{HCl} , ml	V_{KOH} , ml	$V_{\text{H}_2\text{O}}$, ml
1	10	—	—
2	4	—	6
3	1	—	9
4	0,5	—	9,5
5	—	—	10
6	—	1	9
7	—	3	7
8	—	6	4
9	—	10	—

Se măsoară pH-ul soluțiilor obținute inițial, după scara de 14 unități ale pH-ului, apoi după scara de 3 unități ale pH-ului. După fiecare măsurare electrozii și paharul în care se face măsurarea pH-ului se clătesc bine cu apă distilată. Apoi se măsoară cu ajutorul fotolorimetrului densitatea optică a soluțiilor pentru filtrul de lumină nr. 2 ($\lambda = 364$ nm), utilizând cuva cu grosimea de 3 cm, conform metodicii descrise în lucrarea 1 cap. II. 2. Turbiditatea soluțiilor se determină cu formula (IV.165). Rezultatele se trec într-un tabel de forma:

Nr. flaconului	pH-ul soluției	Densitatea optică D	Turbiditatea τ , cm^{-1}
----------------	----------------	--------------------------	---

În baza datelor obținute se trasează curba $\tau = f(\text{pH})$. Punctul izoelectric va fi dat de valoarea pH-ului corespunzătoare turbidității maxime.

2. La adăugarea unui solvent organic în soluțiile de gelatină cu diferite valori ale pH-ului, apare o tulburare vizibilă, care permite determinarea p. i. Pentru aceasta în 8 eprubete se toarnă HCl (0,05 mol/l), KOH (0,01 mol/l), apă în proporțiile indicate în tabelul ce urmează și câte 4 ml soluție de gelatină 0,75%. Amestecul se agită, după care în fiecare eprubetă se adaugă câte 4 ml de alcool etilic sau acetonă și iarăși se agită. Peste un anumit interval de timp în eprubete apare o tulburare. Utilizând scara de 5 grade, se notează gradul de tulburare al soluțiilor în fiecare eprubetă. Gradul maxim de tulburare 5 se observă în soluția cu valoarea pH-ului corespunzătoare p. i. al gelatinei.

Datele se introduc în tabel.

Nr. flaconului	V_{HCl} , ml	V_{KOH} , ml	$V_{\text{H}_2\text{O}}$, ml	Volumul soluției de gelatină, ml	$V_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2}$, ml	pH	Gradul de tul- burare
1	3	—	4,0	4	4		
2	1,5	—	5,5	4	4		
3	0,75	—	6,25	4	4		
4	0,3	—	6,7	4	4		
5	0,15	—	6,85	4	4		
6	—	—	7,0	4	4		
7	—	1	6,0	4	4		
8	—	2	5,0	4	4		

3. Pentru a determina punctul izoelectric prin măsurarea viscozității, în 7 flacoane (2—8) se introduc câte 10 ml soluție filtrată de gelatină 0,75% sau 1%, după care se adaugă soluții HCl (0,05 mol/l), KOH (0,01 mol/l) și apă în proporțiile indicate în tabelul ce urmează (în flaconul 1 se toarnă numai apă distilată). Se măsoară pH-ul soluțiilor mai întâi după scara de 14 unități ale pH-ului, apoi după scara de 3 unități ale pH-ului, clătind bine cu

apă distilată după fiecare măsurare electrozii și paharul în care se introduc electrozii. Apoi se măsoară viscozitatea relativă a soluțiilor de gelatină, utilizând viscozimetrul Ostwald (vezi cap. IV.11.2).

Viscozitatea relativă η_r se evaluează cu formula:

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t\rho}{t_0\rho_0}, \quad (\text{IV.186})$$

unde: η și η_0 — viscozitățile soluției și apei distilate; t și t_0 — timpurile de curgere a volumului de soluție și, respectiv, de apă cuprins între cotele viscozimetrului; ρ și ρ_0 — densitățile respective. Pentru soluții diluate $\rho \cong \rho_0$ și formula de calcul devine:

$$\eta_r = \frac{t}{t_0} \quad (\text{IV.187})$$

Rezultatele experimentale se trec într-un tabel de forma:

Nr. flaconului	Volumul soluției de gelatină, ml	V_{HCl} , ml	V_{KOH} , ml	$V_{\text{H}_2\text{O}}$, ml	pH	t , s	η_r
1	10	—	—	20			
2	10	10	—	—			
3	10	6	—	4			
4	10	2	—	8			
5	10	0,5	—	9,5			
6	10	—	—	10			
7	10	—	2	8			
8	10	—	5	5			

În baza datelor obținute se trasează curba $\eta_r = f(\text{pH})$ și se determină punctul izoelectric al gelatinei dat de valoarea pH-ului care corespunde mărimii minime a viscozității.

Capitolul IV.8

STABILITATEA ȘI DISTRUGEREA SISTEMELOR DISPERSE

IV.8.1. Bazele teoriei contemporane DLVO a coagulării

Posedând un surplus de energie liberă superficială, sistemele coloidale sunt termodinamic instabile. Ele pot fi distruse atât prin mărirea gradului de dispersie (prin dispersare cu formarea disper-

siilor moleculare), cât și prin micșorarea gradului de dispersie prin agregarea particulelor cu formarea unui sistem macroeterogen. Conform ecuației lui Thomson (IV.31), ca urmare a proceselor de distilare și recristalizare izotermă, are loc un proces spontan de micșorare a gradului de dispersie și a suprafeței interfazice de separație.

Particulele coloidale se află într-o continuă mișcare și ciocnirea lor poate duce la procesul de contopire a particulelor în agregate tot mai mari, care se termină cu precipitarea fazei disperse și se numește coagulare.

După N. Peskov, sistemele coloidale se caracterizează prin stabilitate cinetică și agregativă. Proprietatea particulelor dispersoidului de a se menține în stare suspendată fără a sedimenta este numită stabilitate cinetică. Ea se manifestă în sistemele coloidale cu grad înalt de dispersie. Proprietatea particulelor dispersoidului de a se opune agregării este numită stabilitate agregativă. Stabilitatea agregativă este determinată în fond de existența la suprafața particulelor a stratului dublu electric și a stratului de adsorbție sau de solvatare, care asigură particulelor repulsie electrostatică ori le stabilizează prin acțiunea peliculelor superficiale protectoare.

În funcție de natura peliculelor superficiale sistemele coloidale au o durată de existență mai mică sau mai mare, deci se caracterizează printr-o coagulare lentă sau rapidă. În orice sol cu timpul are loc un proces spontan latent de micșorare a numărului particulelor de dispersoid, proces numit îmbătrânire, deci efectul coagulării nu poate fi oprit complet niciodată. În consecință, stabilitatea sistemelor coloidale este de natură cinetică.

Dacă coagularea are loc când particulele se ciocnesc drept urmare a mișcării browniene, ea se numește pericinetică și se desfășoară într-un timp îndelungat. Coagularea provocată de acțiunea factorilor exteriori (agitare mecanică puternică, variația bruscă a temperaturii, forță centrifugală, acțiunea curentului electric, a ultrasunetului, a energiei radiante, a electroliților etc.) este numită coagulare ortocinetică. Ea este mai rapidă decât cea pericinetică.

Conform teoriei cinetice a coagulării elaborate de către Smoluhowski, viteza procesului de coagulare rapidă a unui sistem monodispers cu particule sferice este dată de ecuația unui proces bimolecular prin relația:

$$-\frac{dv}{dt} = K_r v^2 \quad (\text{IV.187})$$

unde: K_r — constanta de viteză a procesului coagulării rapide egale cu $4\pi AD$, unde: D — coeficientul de difuzie; A — distanța dintre centrele particulelor necesară pentru ca forțele de coeziune să ducă la contopirea lor. Coagularea rapidă are loc atunci când între particule nu intervin forțe de repulsie și toate ciocnirile duc la agregare. Coagularea rapidă este vizibilă (sistemul devine tot mai opalescent) și se termină prin separarea solului în două faze macroscopice. Coagularea solului care prezintă o anumită stabili-

tate, determinată de existența unei bariere energetice de respingere, se transformă într-o coagulare lentă. Valoarea constantei de viteză a procesului coagulării lente K va fi dată de relația:

$$K = K_r P e^{-E_{\max}/RT} \quad (\text{IV.188})$$

unde: P — factorul steric; E_{\max} — energia de interacțiune dintre particule, egală cu înălțimea barierei de energie a curbei variației energiei de interacțiune dintre particule cu distanța dintre particule $E = f(h)$.

Evident că atunci când $P=1$ și $E=0$, coagularea lentă se va transforma în coagulare rapidă. Stabilitatea agregativă este caracteristică perioadei coagulării lente, când nu toate ciocnirile dintre particule sunt urmate de agregare. Existența unei bariere de energie între particulele care se ciocnesc determină coagularea lentă.

Stabilitatea solilor este datorată atât factorilor termodinamici, cât și celor cinetici. Acțiunea factorilor termodinamici contribuie la micșorarea tensiunii superficiale, la mărirea entropiei sistemului și a barierei potențiale de energie. Factorii cinetici de stabilitate acționează în direcția micșorării vitezei de ciocnire a particulelor.

Stabilitatea agregativă a sistemului coloidal liofob este determinată, în temei, de către factorul electrostatic de natură termodinamică, care constă în micșorarea tensiunii superficiale ca urmare a formării SDE. Sarcinile de același semn ale particulelor coloidale împiedică agregarea lor prin ciocnire, iar mărirea potențialului electrocinetic ξ conduce la majorarea forțelor de repulsie electrostatică dintre particule. Solurile își pierd stabilitatea și coagulează la o valoare critică a potențialului ξ diferită de zero ($\xi_{cr} \approx 30 \text{ mV}$), când repulsia electrostatică nu este mare și între particule intervine atracția prin forțe van der Waals.

Stabilitatea solilor liofili este determinată, în fond, de factorul de solvatare de natură termodinamică. Formarea straturilor de solvatare conduce la micșorarea tensiunii superficiale și liofilizarea suprafeței particulelor, stabilizând sistemul coloidal.

Conform considerentelor termodinamice, tendința particulelor fazei disperse spre o distribuție uniformă este însoțită de majorarea entropiei sistemului și ca urmare factorul entropic determină stabilitatea sistemelor disperse.

Un alt factor de stabilitate a sistemelor coloidale este cel structural-mecanic de natură cinetică, care constă în formarea pe suprafața particulelor a peliculelor superficiale protejatoare, distrugerea cărora necesită energie și timp. În tratarea problemei stabilității sistemelor coloidale un rol important are factorul hidrodinamic de natură cinetică, care determină viteza de micșare a particulelor în funcție de viscozitatea mediului de dispersie, de diferența densităților fazei disperse și a mediului de dispersie, de temperatură etc.

Coagularea solilor liofobi, după cum s-a menționat mai sus, poate fi provocată prin modificarea factorilor externi, în special prin

adăugarea electrolitului. La adăugarea electrolitului, de regulă, rolul coagulant îl are ionul de semn contrar sarcinii particulei coloidale. Efectul electrolitului se caracterizează prin prag de coagulare γ , numit și concentrație critică de coagulare (CCC), care reprezintă concentrația minimă de electrolit necesară pentru a provoca coagularea evidentă a unui sol liofob. Mărimea inversă a pragului de coagulare se numește capacitate de coagulare a electrolitului. Pragul de coagulare este o caracteristică relativă a stabilității solului, fiind funcție de concentrația solului și metoda de determinare, de aceea, de regulă, se indică condițiile la care se fac măsurările respective.

Conform regulii empirice Schulze-Hardy, numită și regula valenței, atunci când valența ionilor crește în progresie aritmetică, pragurile de coagulare scad, aproximativ, în progresie geometrică.

Pentru explicarea fenomenului de coagulare au fost emise diverse teorii. Tratarea actuală a problemei stabilității sistemelor coloidale se face în baza teoriei moderne «DLVO» (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek). Studiind rolul straturilor subțiri în modificarea proprietăților mecanice ale solidelor, B. V. Derjaguin și colaboratorii săi au demonstrat că subțierea lor dă naștere unei «presiuni de despicare», datorată excesului de energie liberă, formată pe seama energiei de umectare. Diferența dintre presiunea lichidului care constituie pelicula și a lichidului de volum ne va da presiunea de despicare, care poate avea valori pozitive sau negative.

Sunt cunoscute 4 componente ale presiunii de despicare: 1. electrostatică a forțelor repulsive, care implică un aport pozitiv la presiunea de despicare și se manifestă la apropierea particulelor cu aceeași sarcină; 2. moleculară, determinată de energia atractivă tip van der Waals (interacțiune London), care implică un aport negativ în presiunea de despicare; 3. adsorbivă, care apare în urma suprapunerii straturilor de adsorbție, a măririi concentrației și intensificării osmosei în direcția peliculei și implică un aport pozitiv în presiunea de despicare; 4. structurală, determinată de formarea straturilor superficiale protectoare.

Forțele atractive sunt aditive și de «bătaie scurtă», însă ecranizându-se greu, se manifestă la o distanță mai mare de circa 10^{-6} m, pe când repulsia electrostatică apare la distanțe mici, de ordinul grosimii straturilor difuze, ca urmare a deformării reciproce ale acestora. Conform teoriei DLVO, stabilitatea dispersiilor liofobe este determinată de balanța dintre forțele de repulsie electrostatică și forțele de atracție van der Waals dintre particule.

Energia totală de interacțiune a două plăci (particule) reprezintă suma energiei de repulsie E_r și celei de atracție E_a :

$$E = E_r + E_a \quad (\text{IV.189})$$

În cazul valorilor mari ale potențialelor electrice și ale distanțelor dintre particule energia totală de interacțiune este corelată cu distanța h prin relația:

$$E = \frac{64 CRT}{\kappa} \gamma^2 e^{-\kappa h} - \frac{A}{12\pi h^2} \quad (\text{IV.190})$$

unde: C — concentrația contraionilor în mediul de dispersie; γ — o constantă determinată de valoarea φ_0 ; κ — inversul grosimii stratului difuz Gouy; A — constanta lui Hamaker (constanta forțelor atractive van der Waals).

Reprezentând grafic variația sumei energiilor de repulsie E_r și de atracție E_a cu distanța dintre particule (figura IV.44), se obține o curbă $E=f(h)$, ce prezintă un maxim la o distanță $h \approx 1/\kappa$ (figura IV.44). În conformitate cu ecuația (IV.190), E_r scade mai abrupt (exponențial) cu distanța h ($E_r \sim e^{-\kappa h}$) în comparație cu E_a ($E_a \sim h^{-2}$). În consecință, la distanțe mari, termenul atractiv îl depășește pe cel electrostatic ($E_a > E_r$) și energia totală de interacțiune este negativă. Pe curba globală apare un minim secundar (al doilea). Agregarea particulelor în minimul secundar are loc, în temei, pentru particulele anizodiametrice cu potențiale electrice mici și constante Hamaker mari și conduce la formarea structurilor nestabile tixotropice, care în urma unei acțiuni mecanice trec în stare de sol. La distanțe mici ($h \approx 1/\kappa$) forțele electrostatice depășesc pe cele atractive și energia totală este pozitivă, deci între particule apare repulsie. Dacă particulele posedă energie cinetică necesară pentru depășirea barierei de energie E_{\max} , ele vor cădea în «groapa de potențial» — primul minim al curbei globale $E = f(h)$. Deci, la distanțe foarte mici ($h < 1/\kappa$) forțele atractive iarăși le depășesc pe cele repulsive și ciocnirea dintre particule duce la coagulare.

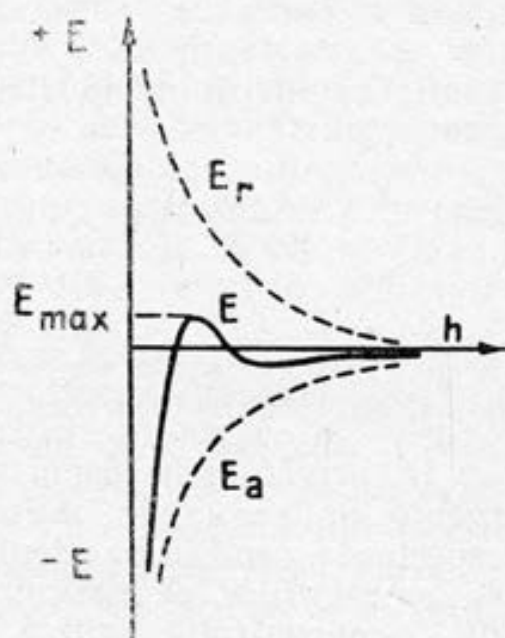


Fig. IV.44. Energia de interacțiune dintre două particule coloidale în funcție de distanță; E_r — energia de repulsie; E_a — energia de atracție; E — energia totală.

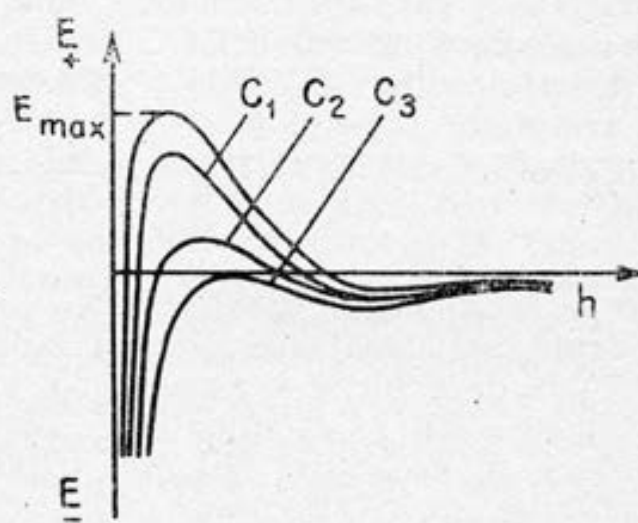


Fig. IV.45. Curba energiei de interacțiune dintre două particule coloidale în funcție de concentrația electrolitului coagulant: $C_1 < C_2 < C_3 = \text{CCC}$

În concepția actuală, conform teoriei DLVO, acțiunea electroli-
tului coagulant se interpretează în modul următor (figura IV.45):
la creșterea concentrației electrolitului curba globală a energiei de
interacțiune dintre particulele coloidale coboară și la o anumită
concentrație $C_3 = CCC$ se află sub abscisă, ceea ce înseamnă că nu
mai există repulsie între particule și orice ciocnire este urmată de
coagulare. Procesul coagulării cu electroliți se caracterizează prin
2 cazuri limită: 1) coagularea de neutralizare; 2) coagularea de
concentrare. Coagularea de neutralizare se realizează pentru solii
caracterizați printr-o valoare mică a potențialului ϕ . Sub acțiunea
ionilor coagulanți determinanți de potențial sarcina particulelor
se neutralizează, cauzând micșorarea forțelor de repulsie electro-
statică.

Coagularea de concentrare se observă, de obicei, în cazul solilor
caracterizați printr-o valoare mare a potențialului ϕ și se produce
în urma «comprimării» stratului difuz Gouy. În cazul coagulării de
concentrare, conform teoriei DLVO, relația dintre concentrația cri-
tică de coagulare și sarcina ionului coagulant are forma:

$$CCC = C \frac{\epsilon (RT)^5}{A^2 e^6 z^6} \quad (IV.191)$$

unde: C — o constantă care slab depinde de asimetria electrolitu-
lui; e — sarcina electronului; ϵ — permitivitatea soluției; RT —
energia mișcării termice a unei particule; z — sarcina contraionului;
 A — constanta lui Hamaker. Relația (IV.191) constituie o argu-
mentare teoretică a regulii valenței. În cazul coagulării de neutra-
lizare teoria DLVO denotă micșorarea exponentului sarcinii z a
contraionului din ecuația (IV.191) până la valoarea 2.

În cazul coagulării cu ioni mono-, bi- și trivalenți, dacă admi-
tem valoarea unitară a CCC pentru ionii coagulanți monovalenți,
conform ecuației (IV.191), obținem raportul:

$$CCC(I):CCC(II):CCC(III) = 1: \frac{1}{2^6}: \frac{1}{3^6} = 1: \frac{1}{64}: \frac{1}{729} = 729:11:1 \quad (IV.192)$$

Compararea datelor experimentale cu relația (IV.192) indică o con-
cordanță satisfăcătoare. Pentru solul As_2S_3 , conform cercetărilor
efectuate de Schulze și Freundlich, pragurile de coagulare ale ioni-
lor mono-, bi- și trivalenți se găsesc în următoarele raporturi:
350:11:1 și, respectiv, 531:74:1. Divergența dintre datele obținute
de diferiți autori se explică prin nerespectarea condițiilor identice
de obținere a solilor și de determinare a pragurilor de coagulare.

În corespundere cu relația (IV.191), concentrația critică de
coagulare depinde de sarcina ionului coagulant și nu depinde de
natura acestuia. Cu toate acestea, a fost evidențiată o dependență
a capacității de coagulare de dimensiunile și gradul de hidratare
ale ionilor, redată prin următoarele serii liotrope (serii Hofmeister)
pentru cationi și anioni monovalenți:

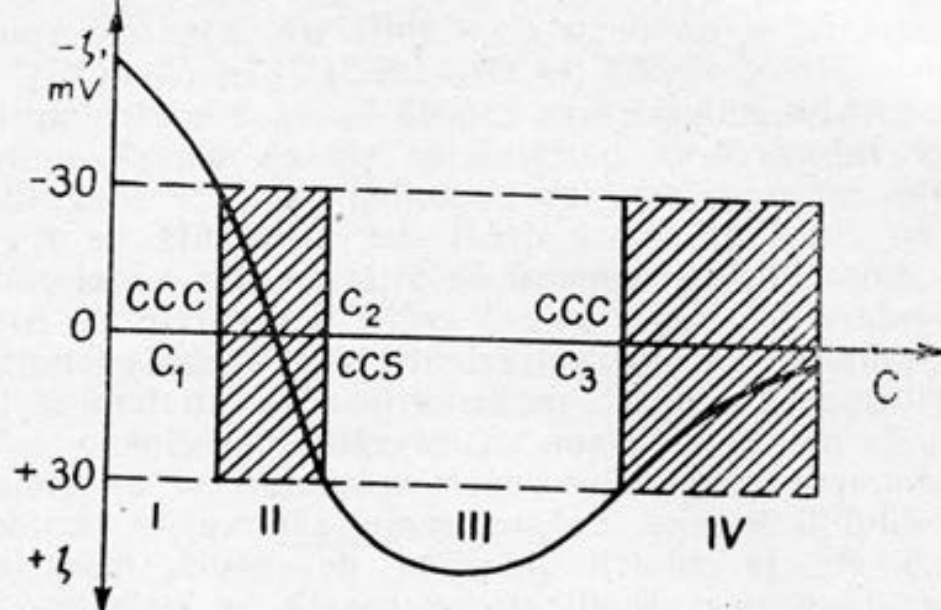
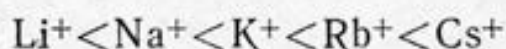


Fig. IV.46. Coagulare dublă



și



Capacitatea de coagulare la ioni de aceeași valență scade o dată cu gradul de hidratare și crește o dată cu volumul ionilor și capacitatea lor de adsorbție.

Coagularea cu ioni polivalenți (Fe^{3+} , Al^{3+} , Th^{4+}) este însoțită de inversarea sarcinilor particulelor coloidale. La adăugarea ionilor polivalenți cu sarcină opusă particulelor coloidale, potențialul electrocinetic ξ se micșorează atingând la concentrația C_1 a electrolitului valoarea critică ξ_{cr} (figura IV.46). În intervalul de concentrații C_1 — C_2 cationii polivalenți coagulanți se adsorb pe suprafața particulei coloidale, neutralizând sarcina particulei ($\xi=0$). Adăugarea în continuare a contraionilor polivalenți într-o cantitate supraechivalentă conduce la reîncărcarea particulei și la restabilirea unui nou strat dublu electric. Mărimile potențialului electrocinetic cuprinse între valorile $-\xi_{cr}$ și $+\xi_{cr}$ nu conferă repulsie între particulele coloidale și solul coagulează, deci intervalul concentrațiilor C_1 — C_2 ale electrolitului coagulant constituie domeniul de coagulare. În intervalul de concentrații C_2 — C_3 ale electrolitului coagulant (domeniul de stabilizare) la majorarea concentrației electrolitului valoarea pozitivă a potențialului electrocinetic crește, conferind particulelor stabilitate agregativă. Ca urmare a creșterii energiei repulsive dintre particule, are loc procesul invers coagulării, numit peptizare. Concentrația C_2 a contraionilor polivalenți, la care solul devine stabil prin inversarea sarcinii, se numește concentrație critică de stabilizare (CCS). Mărirea în continuare a concentrației electrolitului ($C > C_3$) conduce la comprimarea SDE și micșorarea potențialului ξ , urmată de o coagulare de concentrare (domeniul de coagulare). Astfel, ca rezultat al acțiunii ionilor polivalenți sunt atestate două praguri

de coagulare și un prag de stabilizare, care corespund respectiv concentrațiilor $C_1 = CCC(I)$, $C_3 = CCC(II)$ și $C_2 = CCS$.

Deseori, la introducerea rapidă în sol a contraionilor polivalenți are loc reîncărcarea particulelor și se observă numai al doilea domeniu de coagulare, iar al doilea prag de coagulare are o valoare cu mult mai mare decât cea prevăzută de regula valenței. Drept consecință, fenomenul de alternanță a zonelor de stabilizare și coagulare s-a numit inițial «serii neregulate de coagulare».

Coagularea cu ioni polivalenți hidrolizabili denotă dependența pragurilor de coagulare de valorile pH-ului, temperaturii, concentrației, de modul de preparare și vârsta solului.

Adăugarea compușilor macromoleculari și a coloizilor de asociație solubili în apă, ca proteinele, săpunurile, amidonul și derivații săi etc. la coloizii hidrofobi, de regulă, mărește stabilitatea acestora. Acțiunea stabilizatoare constă în formarea pe suprafața particulelor a peliculelor protectoare de o elasticitate și viscozitate ridicată, cât și în liofilizarea suprafeței particulelor. Întrucât lungimea macromoleculei α de circa zece ori mai mare decât diametrul particulelor coloidale, acestea vor adera adsorbtiv la macromolecule, formând agregate în formă de lanțuri. Astfel ia naștere o rețea spațială care împiedică ciocnirea dintre particule. Capacitatea protectoare a polimerului se exprimă empiric prin indicii de protecție S , care reprezintă cantitatea de protector exprimată în grame, necesară pentru stabilizarea unei unități de volum de soluție coloidală și se evaluează cu formula:

$$S = \frac{C_p V_p}{V} \text{ (g/l)} \quad (\text{IV.193})$$

unde: C_p — concentrația soluției substanței protectoare, g/l; V_p — volumul soluției substanței protectoare, l, necesar pentru stabilizarea volumului V , l, de sol.

Lucrarea 17

Determinarea concentrației critice de coagulare a unui sol liofob și stabilizarea lui cu substanțe macromoleculare

Scopul lucrării: determinarea concentrației critice de coagulare a unui sol de hidroxid feric cu contraioni mono-, bi- și trivalenți; verificarea concordanței datelor obținute cu regula Schulze-Hardy; stabilizarea solului de hidroxid feric cu gelatină și determinarea indicelui de protecție al gelatinei față de solul respectiv.

Utilajul, materialele și reactivii: fotoelectrocolorimetru, reșou, baie de apă, flacon, eprubete, biurete și pipete gradate, soluție saturată de FeCl_3 , soluții KCl (3 mol/l), K_2SO_4 (0,05 mol/l), $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (0,005 mol/l), de gelatină (0,01—0,05 %).

Modul de lucru și interpretarea datelor

Procesul de coagulare poate fi studiat prin metoda vizuală, observând apariția tulburării în urma adăugării electrolitului coagulant, sau prin metoda turbidimetrică.

Metoda vizuală

În prealabil se prepară 400 ml sol de hidroxid feric prin reacția de hidroliză (vezi lucrarea IV.11). Concentrația critică de coagulare se determină prin adăugarea la sol a următoarelor soluții: KCl (3 mol/l); K_2SO_4 (0,05 mol/l); $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (0,005 mol/l).

În 6 eprubete se toarnă, din biuretă, conform proporțiilor indicate în tabel, volume diferite de electrolit coagulant, după care se completează cu apă distilată până la 5 ml. În fiecare eprubetă se adaugă cu pipeta câte 5 ml sol de hidroxid feric, se agită de câteva ori și se așază într-un stativ. După o oră, fiecare eprubetă se examinează pe un fond deschis și se notează cu semnul «+» existența coagulării evidente, iar cu semnul «—» absența coagulării. Eprubeta nr. 1 servește ca etalon de comparare pentru toate seriile de măsurări. Din datele obținute poate fi calculată mărimea aproximativă a CCC. Pentru a obține o valoare mai precisă a CCC, se recomandă efectuarea seriei a doua de măsurări, astfel încât concentrațiile electrolitului coagulant să fie cuprinse între concentrația critică de coagulare aproximativă și cea precedentă (cea mai mare concentrație a electrolitului care nu a provocat coagularea).

Pentru obținerea rezultatelor și mai precise, se efectuează a treia serie de măsurări, conform tabelelor:

Prima serie

Numărul eprubetei	1	2	3	4	5	6
Volumul soluției 3 mol/l KCl , ml	0	1	2	3	4	5
Volumul apei, ml	5	4	3	2	1	0
Volumul solului, ml	5	5	5	5	5	5
Rezultatele observațiilor	—	—	—	+	+	+

Seria a doua

Numărul eprubetei	1	2	3	4	5	6
Volumul soluției 3 mol/l KCl , ml	2	2,2	2,4	2,6	2,8	3,0
Volumul apei, ml	3	2,8	2,6	2,4	2,2	2
Volumul solului, ml	5	5	5	5	5	5
Rezultatele observațiilor	—	—	—	—	+	+

Seria a treia

Numărul eprubetei	1	2	3	4	5
Volumul soluției 3 mol/l KCl, ml	2,6	2,65	2,7	2,75	2,8
Volumul apei, ml	2,4	2,35	2,3	2,25	2,2
Volumul solului, ml	5	5	5	5	5
Rezultatele observațiilor	—	—	—	+	+

Concentrația critică de coagulare se calculează în baza măsurărilor seriei a treia cu formula:

$$CCC = \frac{CV_{el}}{V_{sol}} \quad (IV.194)$$

unde: C — concentrația soluției de electrolit; V_{el} — volumul soluției de electrolit; V_{sol} — volumul solului.

De exemplu, în seria a treia de măsurări, coagularea a avut loc între valorile 2,7 ml și 2,75 ml ale electrolitului coagulant, de aceea V_{el} se va considera media aritmetică a acestor valori.

La evaluarea CCC, trebuie să se țină seama și de diluția solului cu soluția sării, astfel:

$$CCC = \frac{3 \cdot 2,72}{10} = 0,816 \left(\frac{\text{mol}}{1} \right)$$

Pentru electroliții coagulanți K_2SO_4 și $K_3[Fe(CN)_6]$ se efectuează, de asemenea, 3 serii de măsurări și se evaluează concentrațiile critice de coagulare. Apoi se determină raportul concentrațiilor critice de coagulare cu KCl, K_2SO_4 , $K_3[Fe(CN)_6]$ și se verifică regula Schulze-Hardy. Se trag concluzii.

Pentru a studia acțiunea protectoare a gelatinei asupra solului de hidroxid feric, în prealabil se prepară 100 ml soluție 0,05% gelatină. După îmbibarea gelatinei în apă distilată timp de 20—30 min, amestecul se încălzește pe baie de apă la temperatura de 50°C, până la dizolvarea completă a gelatinei.

În 10 eprubete se toarnă, conform tabelului, câte 5 ml soluție coloidală de hidroxid feric, soluție 0,05% gelatină, un volum de soluție K_2SO_4 (0,05 mol/l), care corespunde concentrației critice de coagulare și apă distilată, astfel încât volumul total al soluției în fiecare eprubetă să fie egal cu 10 ml. Soluția de electrolit se adaugă peste 15 min după introducerea gelatinei în sol.

Nr. eprubetei	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Volumul solului, ml										
Volumul soluției de gelatină, ml										
Volumul apei, ml (Se completează cu apă distilată până la 10 ml, ținând cont de volumul solului, soluției de gelatină și de electrolit)										
Volumul soluției K_2SO_4										

Peste 3—5 min se notează cu semnul «+» existența coagulării și cu semnul «—» absența acesteia. Cu formula (IV.193) se calculează indicii de protecție S , g/l, al gelatinei față de solul hidroxidului feric, utilizând volumul minim al soluției de gelatină V_p , care împiedică coagularea solului.

Metoda fotoelectrocolorimetrică

Deoarece în urma coagulării dimensiunile particulelor dispersoidului se măresc, procesul este însoțit de intensificarea difuziei de lumină și deci de majorarea densității optice D și a turbidității.

Ținând cont de faptul că solul hidroxidului feric este colorat și absoarbe lumină, măsurările optice se efectuează utilizând filtrul de lumină roșu cu lungimea de undă a luminii incidente $\lambda = 620$ — 625 nm.

Pentru determinarea CCC a solului de hidroxid feric cu electroliții coagulanți KCl , K_2SO_4 , $K_3[Fe(CN)_6]$, în 10 eprubete se introduc câte 5 ml sol de hidroxid feric, apă și electrolit în proporțiile pe care le veți indica în tabel, astfel încât volumul total al soluției să fie egal cu 10 ml.

Nr. eprubetei	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Volumul solului, ml										
Volumul apei, ml										
Volumul electrolitului, ml										

Electrolitul coagulant se adaugă cu 2 min înaintea măsurărilor fotocolorimetrice. Se măsoară densitatea optică (metodica măsurării vezi în lucrarea 1, cap. II.2) și cu formula

$$\tau = \frac{2,3 D}{l}$$

se evaluează turbiditatea.

Datele se introduc într-un tabel de forma:

Volumul electrolitului coagulant, ml	KCl		K ₂ SO ₄		K ₃ [Fe(CN) ₆]	
	D	τ , cm ⁻¹	D	τ , cm ⁻¹	D	τ , cm ⁻¹

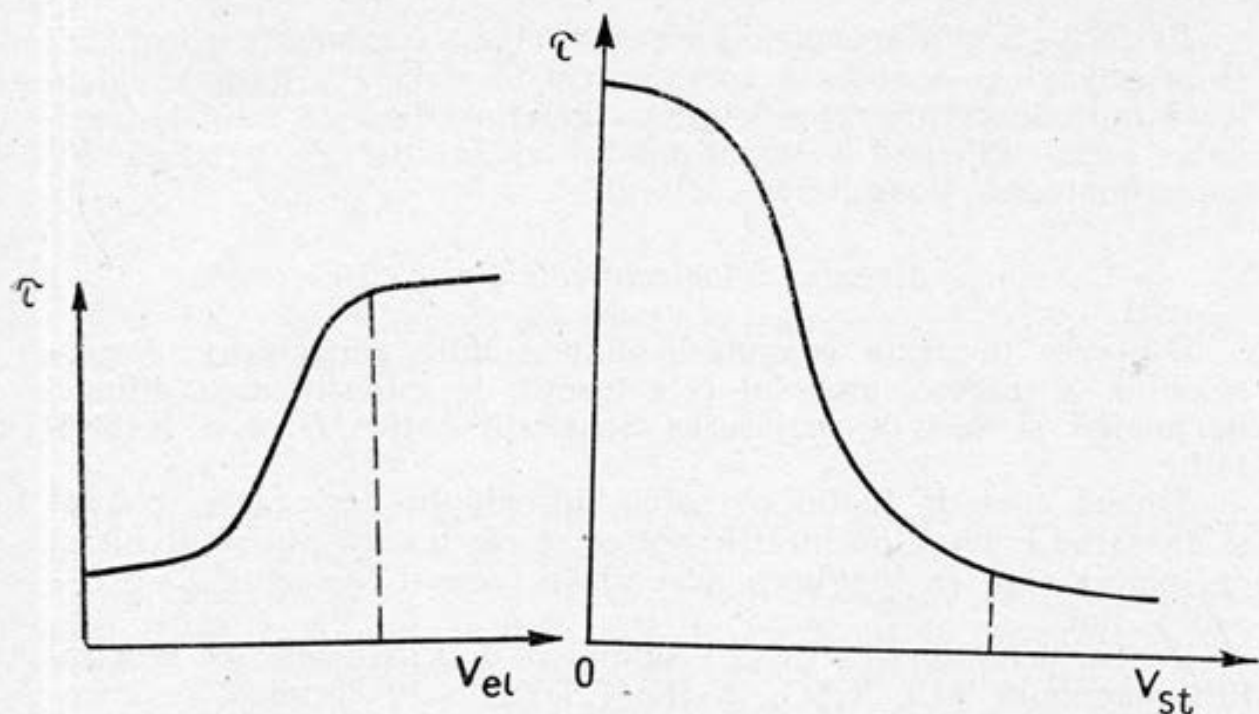


Fig. IV.47. Variația turbidității cu volumul electrolitului coagulant

Fig. IV.48. Variația turbidității cu volumul soluției stabilizatorului

Apoi se trasează curba variației τ a turbidității o dată cu volumul sau concentrația electrolitului (figura IV.47)

Din graficele obținute se determină volumul minim al electrolitului V_{el} , la care turbiditatea atinge valoarea maximă și cu formula (IV.194) se evaluează concentrația critică de coagulare CCC pentru fiecare electrolit coagulant. Considerând pragul de coagulare cu $K_3[Fe(CN)_6]$ egal cu unitatea, se calculează raportul concentrațiilor critice de coagulare cu KCl , K_2SO_4 , $K_3[Fe(CN)_6]$, comparând cu cel obținut teoretic (vezi ecuația IV.192)).

Pentru a studia acțiunea protectoare a gelatinei asupra solului de hidroxid feric, prin metoda fotoelectrocolorimetrică se prepară aceeași serie de soluții ca în cazul aplicării metodei vizuale, respectând indicațiile recomandate. În 10 eprubete se toarnă, conform indicațiilor din tabel, câte 5 ml soluție coloidală de hidroxid feric, soluție 0,5% gelatină, începând de la 0,5 ml și mărină treptat volumul cu 0,25 sau 0,5 ml (conform experienței preventive), un volum de electrolit care corespunde CCC determinate prin metoda foto-colorimetrică în aceleași condiții (aceleași diluție a solului inițial) și apă distilată, astfel încât volumul total al soluției în fiecare eprubetă să fie egal cu 10 ml. Electrolitul se adaugă peste 15 min după introducerea gelatinei în sol. Densitatea optică a soluțiilor obținute se măsoară la 2 min după adăugarea electrolitului coagulant, apoi cu formula

$$\tau = \frac{2,3 D}{l}$$

se determină turbiditatea. Valorile D și τ se introduc într-un tabel de forma:

Nr. eprubetei	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Volumul solului, ml										
Volumul soluției de gelatină, ml										
Volumul apei, ml	Se completează cu apă distilată până la 10 ml, ținând cont de volumul solului, soluției de gelatină și de electrolit									
Volumul soluției de K_2SO_4 care corespunde CCC, ml										
D										
τ , cm^{-1}										

Se trasează curba variației turbidității cu volumul soluției de gelatină (figura IV.48)

Din grafic se determină volumul minim V_p al soluției de gelatină pentru care soluția coloidală nu coagulează și cu formula (IV.193) se determină indicele de protecție al gelatinei față de solul de hidroxid feric.

Lucrarea 18

Studierea fenomenului coagulării duble (serii neregulate de coagulare) prin metoda fotoelectrocolorimetrică

Scopul lucrării: determinarea regiunilor de coagulare și de stabilizare ale solului de iodură de argint la adăugarea electrolitului coagulant, care conține cation polivalent.

Utilajul, materialele și reactivii: fotoelectrocolorimetru, flacoane, eprubete, biurete și pipete gradate, soluții: $AgNO_3$ ($1 \cdot 10^{-4}$ mol/l), KI ($4 \cdot 10^{-4}$ mol/l), $Al(NO_3)_3$ ($2,1 \times 10^{-5}$ mol/l; $2,1 \cdot 10^{-4}$ mol/l; $2,1 \cdot 10^{-3}$ mol/l; $2,1 \cdot 10^{-2}$ mol/l) sau $Al_2(SO_4)_3$ ($1,05 \cdot 10^{-5}$ mol/l; $1,05 \cdot 10^{-4}$ mol/l; $1,05 \cdot 10^{-3}$ mol/l; $1,05 \times 10^{-2}$ mol/l).

Modul de lucru și interpretarea datelor

În 20 eprubete se introduc, în proporțiile și ordinea indicată în tabel, soluție de $Al(NO_3)_3$ sau $Al_2(SO_4)_3$ cu concentrația indicată, apă distilată, 10 ml soluție $AgNO_3$ ($1 \cdot 10^{-4}$ mol/l) și 10 ml

soluție KI ($4 \cdot 10^{-4}$ mol/l). Soluțiile se agită bine și, folosind filtrul de lumină albastru, se măsoară densitatea optică peste 10 min după adăugarea soluției de KI. Cu formula

$$\tau = \frac{2,3 D}{l}$$

se evaluează turbiditatea. Datele se introduc în tabel:

Nr. epru- betei	Volumul soluției de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, ml	Concentrația inițială a solu- ției de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, mol/l	$V_{\text{H}_2\text{O}}$, ml	Volumul soluției de AgNO_3 , ml	Volumul soluției de KI, ml	Concentra- ția soluției de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, în sol. mol/l	$\lg C_{\text{Al}(\text{NO}_3)_3}$	D	τ , cm ⁻¹
1	0,0	$2,1 \cdot 10^{-5}$	1,0	10	10	0,0			
2	0,4	$2,1 \cdot 10^{-5}$	0,6	10	10	$4 \cdot 10^{-7}$			
3	0,6	$2,1 \cdot 10^{-5}$	0,4	10	10	$6 \cdot 10^{-7}$			
4	0,8	$2,1 \cdot 10^{-5}$	0,2	10	10	$8 \cdot 10^{-7}$			
5	0,1	$2,1 \cdot 10^{-4}$	0,9	10	10	$1 \cdot 10^{-6}$			
6	0,2	$2,1 \cdot 10^{-4}$	0,8	10	10	$2 \cdot 10^{-6}$			
7	0,3	$2,1 \cdot 10^{-4}$	0,7	10	10	$3 \cdot 10^{-6}$			
8	0,5	$2,1 \cdot 10^{-4}$	0,5	10	10	$5 \cdot 10^{-6}$			
9	0,8	$2,1 \cdot 10^{-4}$	0,2	10	10	$8 \cdot 10^{-6}$			
10	1,0	$2,1 \cdot 10^{-4}$	0,0	10	10	$1 \cdot 10^{-5}$			
11	0,2	$2,1 \cdot 10^{-3}$	0,8	10	10	$2 \cdot 10^{-5}$			
12	0,3	$2,1 \cdot 10^{-3}$	0,7	10	10	$3 \cdot 10^{-5}$			
13	0,5	$2,1 \cdot 10^{-3}$	0,5	10	10	$5 \cdot 10^{-5}$			
14	0,8	$2,1 \cdot 10^{-3}$	0,2	10	10	$8 \cdot 10^{-5}$			
15	1,0	$2,1 \cdot 10^{-3}$	0,1	10	10	$1 \cdot 10^{-4}$			
16	0,2	$2,1 \cdot 10^{-2}$	0,8	10	10	$2 \cdot 10^{-4}$			
17	0,3	$2,1 \cdot 10^{-2}$	0,7	10	10	$3 \cdot 10^{-4}$			
18	0,5	$2,1 \cdot 10^{-2}$	0,5	10	10	$5 \cdot 10^{-4}$			
19	0,8	$2,1 \cdot 10^{-2}$	0,2	10	10	$8 \cdot 10^{-4}$			
20	1,0	$2,1 \cdot 10^{-2}$	0,0	10	10	$1 \cdot 10^{-3}$			

Datele obținute se exprimă sub forma unei curbe a relației dintre densitatea optică și logaritmul concentrației electrolitului coagulant (figura IV.49).

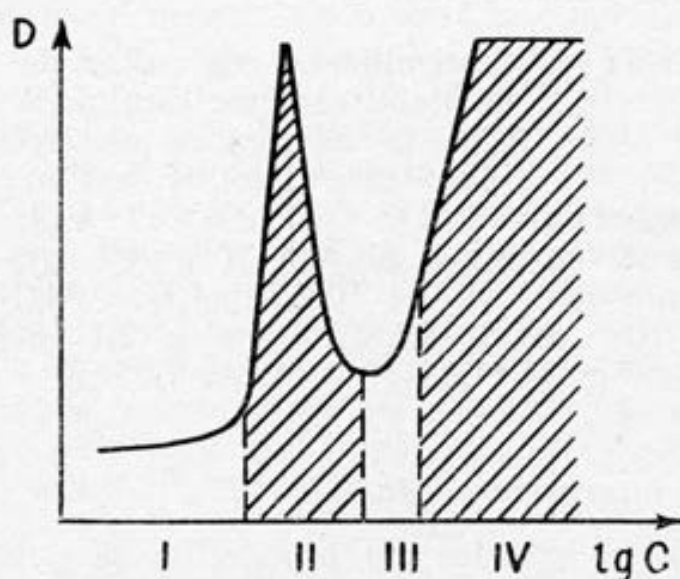


Fig. IV.49. Determinarea domeniilor de coagulare și stabilizare prin măsurarea densității optice

În domeniul I al figurii IV.49 solul este stabil și densitatea optică are o valoare mică. La creșterea concentrației $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ peste concentrația critică de coagulare CCC (domeniul I) are loc coagularea (domeniul II), la creșterea ulterioară a concentrației electrolitului coagulant domeniul II de coagulare este înlocuit de domeniul III de stabilizare, care, la rândul său, la concentrații mult mai mari de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ se transformă într-un domeniu nou de coagulare (IV).

Inversarea sarcinii particulelor coloidale negative ale solului de AgI cu săruri de aluminiu la un $\text{pH} < 4,5$ se datorește adsorbției ionilor Al^{3+} , iar la un $\text{pH} > 5$ ionilor hidrolizați cu structura $\text{Al}_8(\text{OH})_2^{4+}$ și altor specii ionice obținute în urma hidrolizei $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ la pH-uri mari.

Din graficul obținut se determină 2 concentrații critice de coagulare — CCC (I) și CCC (II) — și o concentrație critică de stabilizare CCS. Se trag concluzii.

Capitolul IV.9

SISTEME MICROETEROGENE

Emulsiile și spumele aparțin sistemelor coloidale cu dispersie inferioară ($D = 10^5 - 10^7 \text{ m}^{-1}$) și sunt cunoscute sub denumirea de sisteme microeterogene (sau pseudocoloizi), iar cele tipice coloidale sub denumirea de ultramicroeterogene.

IV.9.1. Emulsii

Emulsiile sunt sisteme microeterogene constituite din două lichide nemiscibile sau slab miscibile, dintre care unul — faza dispersă — este dispersat sub formă de picături fine în altul — mediul de dispersie —, care reprezintă faza continuă.

Conform polarității fazei disperse și a mediului de dispersie, emulsiile se clasifică în: directe de tipul ulei în apă (U/A) și indirecte de tipul apă în ulei (A/U).

Stabilirea tipului emulsiei se poate efectua prin diferite metode. Astfel tipul direct de emulsie (U/A) posedă o conductibilitate electrică mai mare decât tipul indirect (A/U), mediul dispers polar fiind mai conductibil decât cel nepolar. Aplicarea coloranților selectivi solubili în faza dispersă sau în mediul de dispersie și examinarea emulsiei la microscop, de asemenea, ne permit să distingem tipul emulsiei. Metoda amestecării este un procedeu de identificare a

tipului emulsiei care se reduce la apropierea pe o lamelă microscopică a unei picături de emulsie cu o picătură de apă: contopirea picăturilor va avea loc în cazul emulsiei directe (U/A), pentru care mediul de dispersie este polar.

Conform concentrației fazei disperse, emulsiile se clasifică în: diluate, concentrate și gelatinoase. În emulsiile diluate faza dispersă ocupă nu mai mult de 0,1% din volumul total. Aceste emulsii au proprietăți comune cu soluțiile coloidale liofobe, diametrul particulelor sferice a fazei disperse fiind de dimensiune coloidală. Emulsiile diluate se pot obține spontan în absența unui agent de emulsionare și sunt suficient de stabile în prezența unui electrolit.

În emulsiile concentrate, faza dispersă constituie $\leq 74\%$ din volumul total al sistemului. În cazul unui sistem concentrat monodispers aranjamentul cel mai compact al picăturilor fazei disperse are loc atunci când fiecare picătură este înconjurată cu alte 12. Atunci când valoarea fracției de volum a fazei disperse este mai mare de 74% și poate atinge 99,7%, se obțin emulsiile gelatinoase. În acest caz picăturile fazei disperse se deformează reciproc, transformându-se în poliedre, separate prin pelicule subțiri ale mediului de dispersie. Se formează astfel o structură celulară de «fagure», care posedă proprietăți mecanice similare cu ale gelurilor.

Emulsiile concentrate și gelatinoase sunt stabile numai în prezența emulsionantului.

Emulsiile se obțin prin dispersarea mecanică a unui lichid în altul în dispozitive numite omogenizatoare sau prin utilizarea ultrasunetului. Pentru a micșora energia interfacială, în sistem se adaugă al treilea component stabilizant — emulsionantul. Natura emulsionantului determină nu numai stabilitatea, ci și tipul emulsiei. În calitate de emulsionanți se pot utiliza săpunurile și alți agenți activi de suprafață ca substanțele macromoleculare, pulberile cu grad înalt de dispersie.

De regulă, emulsionantul care se dizolvă mai bine în mediul polar față de cel nepolar stabilizează emulsiile directe (U/A) și invers. Aranjarea moleculelor substanțelor tensioactive pe suprafața particulelor fazei disperse cauzează micșorarea tensiunii superficiale interfaciale și este redată în figura IV.50.

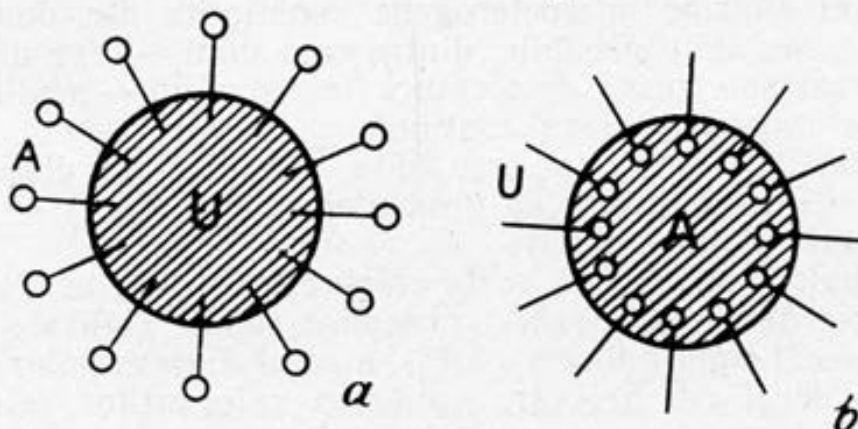


Fig. IV.50. Schema emulsiilor stabilizate de tip U/A (a) și A/U (b)

Evident, tendința de a forma particule disperse sferice o va avea apei lichid, în care emulsionantul este mai puțin solubil și care are deci o tensiune superficială mai mare.

Moleculele bipolare (amfiile) ale emulsionantului în dependență de contribuția părții hidrofile și celei hidrofobe (lipofile), conform balanței hidrofile-lipofile (BHL) a moleculei, pot stabiliza atât emulsiile directe, cât și cele indirecte. Emulsionanții emulsiilor directe (U/A) se caracterizează cu o hidrofilie mai pronunțată. Creșterea lungimii catenei de hidrocarbură mărește lipofilia (hidrofobia) moleculei tensioactive și într-un anumit domeniu al BHL moleculele emulsionantului vor stabiliza emulsiile inverse (A/U). Astfel, emulsionanții hidrofilii care au o afinitate mai mare față de mediul polar vor stabiliza emulsiile directe (U/A) și invers, emulsionanții hidrofobi cu afinitate mai mare față de mediul nepolar vor stabiliza emulsiile inverse (A/U). Atunci când în molecula difilă predomină contribuția hidrofilă (sau hidrofobă), substanța se va dizolva preferențial respectiv în mediul polar (sau nepolar) și nu se va acumula la granița interfacială.

În cazul emulsionanților solizi, particulele de pulbere hidrofilă sau hidrofobă se repartizează pe suprafața picăturilor fazei disperse și ca urmare lichidul care umețează mai bine pulberea devine mediu de dispersie (fig. IV.51).

Stabilitatea emulsiilor este determinată de mai mulți factori. În cazul emulsiilor directe (U/A), adsorbția substanțelor tensioactive ionogene la interfața celor două lichide conduce la formarea stratului dublu electric și stabilitatea emulsiei este determinată de factorul electrostatic. Totodată, hidratarea suprafeței picăturilor prin intermediul grupărilor polare ale emulsionantului conduce la stabilizarea emulsiei prin factorul de solvatare, care creează și o presiune de despicare la interfața lichid—lichid. Stabilitatea emulsiilor concentrate și gelatinoase de ambele tipuri este determinată de acțiunea protectoare a filmelor superficiale cu proprietăți vâscoelastice și rezistență mecanică (factorul structural-mecanic de stabilizare este abordat în lucrările lui Reh binder și Derjaguin).

Emulsiile indirecte sunt stabilizate de factorul entropic care se manifestă prin adsorbția la interfața lichid—lichid a substanțelor tensioactive cu catene lungi, ce exercită o mișcare microbrowniană.

Existența factorilor de stabilizare face ciocnirea dintre picăturile fazei disperse cvasielastice și împiedică contopirea (coalescen-

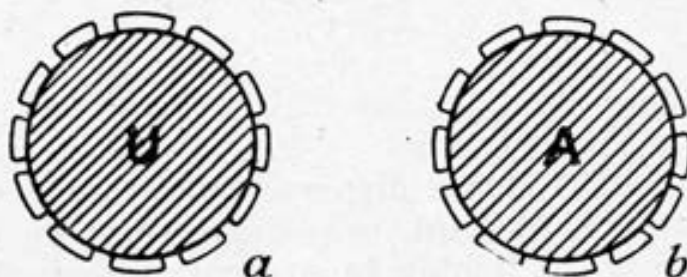


Fig. IV.51. Schema emulsiilor stabilizate cu emulsionanți solizi hidrofilii (a) și hidrofobi (b)

ta) lor. Coalescența este un fenomen de contopire a particulelor mici sferice în particule mai mari, de asemenea sferice, și în final conduce la spargerea emulsiei, adică la separarea lichidelor.

În emulsiile directe densitatea fazei disperse este mai mică decât densitatea mediului. Astfel, în urma alipirii (floculării) picăturilor, faza dispersă se ridică la suprafață, fenomen numit ecremare. Procesul de floculare precedă procesul de coalescență. În flocule particulele fazei disperse sunt separate între ele prin pelicule și numai ruperea lor provoacă fenomenul de coalescență.

Viteza procesului de coalescență este o mărime care determină stabilitatea emulsiei. De fapt, în procesul de emulsionare totdeauna se formează ambele tipuri de emulsii, însă se obține final emulsia pentru care viteza de coalescență este mai mică.

Un fenomen specific emulsiilor este inversarea fazelor prin acțiunea emulsionanților sau prin metode mecanice (agitare, centrifugare). Astfel, dacă la o emulsie directă (U/A) stabilizată cu oleat de sodiu se vor adăuga câteva picături soluție diluată de clorură de calciu, oleatul de calciu format va cauza inversarea fazelor, stabilizând emulsia inversă (A/U). În prezența emulsionantului nou (oleatul de calciu) viteza de coalescență a emulsiei directe crește, particulele fazei disperse se contopesc, deformându-se și formând pelicule care, încorporând picături ale mediului de dispersie al emulsiei inițiale, îl transformă în fază dispersă.

Atât inversarea, emulsionarea, cât și desemulsionarea (spargerea) emulsiilor sunt determinate de către raportul dintre vitezele de coalescență ale emulsiilor directe și inverse, spargerea emulsiei având loc atunci când ambele viteze de coalescență sunt mari.

Emulsiile au o utilizare largă în tehnică, industria alimentară, textilă, cosmetică, farmaceutică etc.

Spargerea emulsiilor se face prin diferite metode: coagularea cu electroliți în cazul emulsiilor directe (U/A), agitarea, sedimentarea centrifugală, precipitarea electroforetică, trecerea emulsiei prin filtre care se umectează cu mediul de dispersie, adăugarea substanțelor chimice, variația pH-ului, care cauzează denaturarea sau desorbția emulsionantului, măbind viteza de coalescență.

IV.9.2. Spume

Spumele reprezintă sisteme disperse concentrate de gaze în lichide. Ele se formează, în fond, prin dispersarea în urma agitării sau barbotării gazului în lichide în prezența substanțelor tensioactive, denumite spumante. Inițial se formează sisteme corpusculare, în care bulele de gaz sferice sunt dispersate în mediul de dispersie

lichid. Astfel de sisteme se numesc, de obicei, emulsii gazoase. Treptat, datorită densității mici a fazei disperse, bulele gazoase în urma floculării se ridică, așezându-se în straturi și deformându-se reciproc, și dau naștere unei structuri coerente poliedrice compuse dintr-o rețea de pelicule lichide, în ochiurile căreia se găsește gazul. Această spumă se mai numește statică, spre deosebire de cea dinamică, care se obține la barbotarea continuă a gazului în lichid, când bulele de gaz sparte se înlocuiesc mereu cu cele noi.

Spumanții reprezintă substanțe tensioactive micromoleculare, coloidale sau macromoleculare, ca alcoolii, acizii grași, fenolii, aminele, săpunurile, proteinele și alte substanțe macromoleculare solubile în apă.

Stabilitatea spumei depinde de natura și concentrația spumantului, de viscozitatea mediului de dispersie și prezența electrolitului, de pH-ul mediului de dispersie și de temperatură. Acțiunea stabilizatoare a spumantului se reduce la micșorarea tensiunii interfațice și formarea peliculelor protectoare.

Deoarece spumele se distrug în temei ca urmare a drenajului (scurgerii) lichidului din interiorul peliculelor, stabilitatea spumelor este de natură cinetică, iar rolul spumantului în mare măsură este de a reduce drenajul lichidului.

Structura spumelor poliedrice este determinată de legile geometrice ale lui Plateau, care se bazează pe principiul energiei libere minime. Conform legilor lui Plateau, trei pelicule de spumă, numite «bordurile lui Plateau», se întâlnesc pe o muchie, formând între ele unghiuri egale de 120° (figura IV.52), iar în interiorul spumei într-un punct se pot întâlni numai patru muchii sub unghiuri egale de $109^\circ 47'$. În baza acestor legi cea mai probabilă structură a celulelor spumelor statice reprezintă poliedre ce au forma dodecaedrului pentagonal. Suprafața peliculelor în cazul dat nu este curbată și spuma posedă o stabilitate maximă.

Datorită suprafeței concave, în regiunea x , unde se întâlnesc peliculele lamelare, acționează o presiune capilară negativă, pe când în regiunea y cu suprafața plană presiunea capilară este nulă (figura IV.52). Astfel sub influența diferenței presiunii hidrostatice a lichidului în regiunile y și x , egală cu presiunea capilară p_c ($p_c = p_y - p_x$), lichidul se scurge din regiunea y în regiunea x , cauzând subțierea peliculelor. Utilizarea ca spumanți a săpunurilor

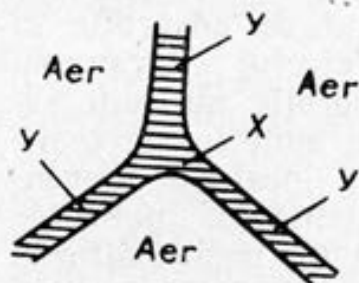


Fig. IV.52. Bordurile lui Plateau.

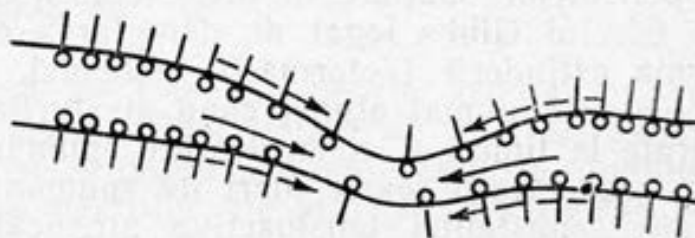


Fig. IV.53. Schema elasticității și curgerii superficiale.

și substanțelor macromoleculare, care au capacitatea de a forma pelicule protectoare geliforme, împiedică drenajul lichidului, mărin­ d stabilitatea spumei. Aranjarea orientată a moleculelor spuman­ tului în pelicula protectoare duce la mărirea viscozității superfi­ ciale și în interiorul peliculei. Acest efect se intensifică o dată cu subțierea peliculei, justificând stabilitatea înaltă a peliculelor foar­ te subțiri.

Conform teoriei lui Derjaguin, subțierea peliculelor este împie­ dicată de presiunea de despicare, care este cauzată în special de repulsia electrostatică dintre ambele părți ale peliculei încărcate cu aceeași sarcină.

Subțierea peliculelor este cauzată și de procesul de distilare izotermă, în urma căruia lichidul din regiunea y se evaporă și se condensează în regiunea x (fig. IV.52).

Distrugerea spumei mai poate fi cauzată de difuzia gazului prin peliculele lichide din bulele mici, cu exces de presiune capila­ ră, în cele mari. Astfel, bulele mici se micșorează, iar cele mari cresc, contribuind la spargerea spumei.

Efectului presiunii capilare și drenajului lichidului prin muchiile (canalele) Plateau-Gibbs i se opune elasticitatea superficială (efectul Gibbs) și scurgerea superficială, care implică transportul lichidului spre locul deformării locale (efectul Marangoni). Acești trei factori (drenajul lichidului, efectul Gibbs, efectul Marangoni), care determină stabilitatea spumelor și sunt într-o interdependență, se examinează împreună, iar acțiunea lor în concepția actuală poar­ tă denumirea de efect Plateau-Marangoni-Gibbs (PMG).

Efectul Gibbs interpretează stabilitatea spumei din punctul de vedere al elasticității superficiale: la extinderea spumei concentra­ ția substanței tensioactive scade, cauzând majorarea tensiunii su­ perficiale, mărin­ d astfel elasticitatea peliculei (fig. IV.53). Tensiunea superficială se manifestă ca o energie liberă, care acțio­ nează în direcția reducerii suprafeței și se opune forțelor deforma­ toare.

Efectul Marangoni este, de asemenea, legat de variația tensi­ u­ nii superficiale la extinderea peliculelor, urmată de micșorarea locală a concentrației spumantului și apariția presiunii bidimen­ sionale, care cauzează curgerea filmului și concomitent a stra­ turilor subiacente de lichid, contribuind la reumplerea cu lichid a peliculelor subțiate în urma deformării (figura IV.53).

Efectul Gibbs legat de dereglarea echilibrului de adsorbție în urma extinderii (deformării) peliculei, cât și efectul Marangoni acționează numai atunci când straturile de adsorbție nu sunt sa­ turate la limită și concentrațiile spumantului nu sunt foarte mari. La concentrații foarte mari de spumant variația locală a concen­ trației substanței tensioactive provocată de extinderea peliculei, precum și elasticitatea locală, dispar imediat în urma difuziei rapide a moleculelor de spumant din interiorul peliculei la supra­ față.

Proprietățile principale ale spumelor sunt dispersivitatea, sta-

bilitatea, presiunea capilară negativă în canalele Plateau-Gibbs, coeficientul de multiplicitate exprimat prin raportul dintre volumul spumei și volumul soluției consumate pentru formarea acesteia.

Stabilitatea spumei se caracterizează prin timpul de menținere a unei bule, a unei pelicule sau a unui volum de spumă.

Spumele se folosesc pe scară largă în industria alimentară, farmaceutică, în tehnică la separarea mineralelor utile prin procesul de flotație, la stingerea incendiilor etc.

Problema spargerii spumelor nedorite în procesele de fabricare a săpunului, zahărului etc. se rezolvă prin adăugarea unor substanțe tensioactive (spărgători), care se adsorb la interfața lichid-gaz și micșorează proprietățile elastice ale peliculei protectoare.

Lucrarea 19

Prepararea și inversarea emulsiilor

Scopul lucrării: obținerea emulsiei de benzen în apă, inversarea ei, identificarea tipului de emulsie.

Utilajul, materialele și reactivii: microscop cu instalație de iluminare, lamele microscopice, eprubete, benzen, sudan(III), albastru de metilen, soluție 3% oleat de sodiu, soluție 2% clorură de calciu.

Oleatul de sodiu este ușor solubil în apă și slab solubil în lichidele nepolare, de aceea provoacă emulsionarea benzenului în apă și obținerea emulsiei directe de tipul U/A. Pentru emulsiile inverse de tipul A/U ca emulsionanți pot servi săpunurile de calciu, magneziu, zinc etc. care sunt greu solubile în apă și ușor solubile în mediul nepolar. Astfel, adăugarea soluției de clorură de calciu în emulsia de benzen în apă datorită formării oleatului de calciu provoacă inversarea ei în emulsie inversă de apă în benzen. Introducând în emulsie colorantul sudan(III), solubil în benzen, sau albastru de metilen, solubil în apă, și examinând emulsia la microscop, sau utilizând metoda amestecării, este ușor a determina tipul emulsiei.

Modul de lucru și interpretarea datelor

Intr-o eprubetă se toarnă 2—3 ml de benzen colorat cu sudan(III), după care se adaugă același volum de apă, se astupă eprubeta cu dop de plută și se agită energic. Emulsia obținută este nestabilă și cu timpul se stratifică. Pe urmă în aceeași eprubetă se adaugă 2—3 ml soluție 3% oleat de sodiu sau alt emulsionant hidrofili indicat de profesor și eprubeta iarăși se agită. Se va obține o emulsie directă de benzen în apă. Examinând la microscop o picătură de emulsie așezată pe o lamelă microscopică, se determi-

nă ce s-a colorat — picăturile sau mediul de dispersie (faza continuă).

Identificarea se face și prin metoda amestecării. În acest scop, pe o lamelă microscopică se pune o picătură de emulsie și o picătură de apă. Inclinand lamela, picăturile se aduc în atingere. Contopirea lor este un indiciu că apa este mediul de dispersie al emulsiei examinate.

Se toarnă apoi în aceeași eprubetă 2—3 ml soluție 2% clorură de calciu și 2—3 ml benzen și eprubeta iarăși se agită. Se examinează la microscop o picătură din emulsia obținută, pentru a demonstra inversarea emulsiei inițiale. În cazul dat, mediul de dispersie al emulsiei va fi colorat în roșu, ceea ce demonstrează obținerea emulsiei indirecte de apă în benzen. Se pune apoi o picătură de emulsie obținută pe o lamelă microscopică. Alături se pune o picătură de benzen. Contopirea picăturilor denotă că mediul de dispersie al emulsiei respective este benzenul.

Dacă vom folosi ca colorant albastrul de metilen, vom ține cont de faptul că el este solubil în apă.

Imaginile microscopice ale emulsiei de apă în benzen și de benzen în apă se vor reprezenta hașurând regiunea fazei nepolare. Se va reda schema repartiției moleculelor de emulsionant pe suprafața picăturilor emulsiei directe și inverse, reprezentând molecula de oleat de sodiu printr-un cerculeț și o linie (O—), iar cea de oleat de calciu printr-un cerculeț și două linii (O<). Se trag concluziile respective.

Lucrarea 20

Obținerea emulsiilor concentrate prin metoda agitării mecanice

Scopul lucrării: obținerea emulsiilor concentrate de gaz lampant (sau alt lichid nepolar) în apă și de apă în gaz lampant; determinarea fracției de volum a fazei disperse și a tipului de emulsie.

Utilajul, materialele și reactivii: agitator cu motor, reostat, microscop cu instalație de iluminare, lamele microscopice, stativ, cilindru cu capacitatea de 100 ml, biuretă, pipete, sudan III sau albastru de metilen, gaz lampant, soluție 10% oleat de sodiu, soluție 2 n de NaCl, apă distilată.

Modul de lucru și interpretarea datelor

În cilindru se introduce 1 ml soluție 10% oleat de sodiu. În mijlocul cilindrului se instalează agitatorul cu motor. Agitatorul este confecționat dintr-un tub metalic, pe care sunt fixate fibre rigide. Motorul se leagă la sursa de curent prin reostat, cu ajutorul căruia se reglează viteza de rotație a agitatorului. Apoi din

biuretă se adaugă un volum determinat V_{\max} de gaz lampant. În prealabil se determină volumul maxim de gaz lampant V_{\max} , care se emulsionează în volumul inițial de emulsionant, fără a forma un strat subțire nemiscibil la suprafața emulsiei.

După ce s-a adăugat tot gazul lampant (V_{\max}), emulsia se mai agită timp de 3 min. Se obține o emulsie relativ stabilă de tip U/A. Cunoscând volumul maxim de gaz lampant emulsionat V_{\max} și volumul soluției de emulsionant V_e , se determină fracția de volum a fazei disperse:

$$\omega = \frac{V_{\max}}{V_{\max} + V_e} \cdot 100(\%) \quad (\text{IV.195})$$

Utilizând metoda colorării (vezi lucrarea IV.19), se va determina tipul emulsiei.

Emulsia inversă de tipul A/U se poate obține în prezența oleatului de sodiu și a unei sări, care micșorează solubilitatea emulsionantului în apă. Pentru aceasta în cilindru se toarnă 1 ml soluție 10% oleat de sodiu, un volum determinat în prealabil de gaz lampant și de soluție 2n NaCl. Apoi în cilindru se introduce agitatorul și se efectuează agitărea timp de 15 min. Se obține emulsie concentrată de apă în gaz lampant. Prin metoda colorării se determină tipul emulsiei. Se trag concluzii.

Instalația utilizată pentru obținerea emulsiilor concentrate prin metoda agitării mecanice este simplă și poate fi construită în orice laborator. Gradul de dispersie al emulsiei crește la majorarea vitezei de rotație a agitatorului. În modul următor se pot obține emulsii cu grad înalt de dispersie și cu concentrație mare.

Lucrarea 21

Prepararea spumei și studierea stabilității ei

Scopul lucrării: prepararea spumei; studierea stabilității și cineticii de distrugere în funcție de concentrația spumantului.

Utilajul, materialele și reactivii: cronometru, 3 cilindri gradați cu dopuri rodate și capacitatea de 250 ml, baloane cu capacitatea de 50 ml, 2 pipete de 25 ml, soluție de AAS, apă distilată.

Modul de lucru și interpretarea datelor

În 3 cilindri cu dopuri rodate se toarnă câte 50 ml soluție de oleat de sodiu (sau alt AAS recomandat de profesor) cu concentrațiile C , $C/2$, $C/4$. Soluțiile se agită energic timp de 30 s, se așază pe masa de laborator și se notează volumul inițial al spumei V_{\max} . Utilizând cronometrul, se studiază cinetica distrugerii spumei, notându-se volumul spumei la fiecare 30 s. După 4—5 citiri, interva-

lele de timp se măresc (60 s), întrucât viteza de distrugere a spumei se micșorează în timp. Măsurările se termină când toată spuma a dispărut, notându-se pentru fiecare concentrație de spumant timpul de existență a spumei (timpul în care spuma se distruge definitiv), care și este indice de stabilitate al spumei. Experiența se repetă. Apoi din soluțiile inițiale se prepară, prin diluare, soluții de oleat de sodiu cu concentrațiile $C/8$; $C/16$; $C/32$, se toarnă în cilindri câte 50 ml soluție și se agită intens 30 s. Se măsoară volumul inițial V_{\max} al spumelor, apoi variația volumului în timp, efectuând iarăși primele citiri peste 30 s, apoi următoarele, din minut în minut, până la distrugerea completă a spumei. Se înregistrează timpul de existență a spumelor la diferite concentrații de spumant. Datele se introduc într-un tabel de forma:

Timpul, min	$C_{AAS}, \%$											
	C		$C/2$		$C/4$		$C/8$		$C/16$		$C/32$	
	Volumul spumei V , ml											
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2

0
0,5
0,1
1,5
.
.

Timpul de
existență a
spumei t , min

În baza datelor obținute, se trasează dependențele grafice: $V = f(t)$, $V_{\max} = f(C_{AAS})$, $t = f(C_{AAS})$ și se trag concluzii.

Lucrarea 22

Determinarea presiunii capilare în canalele Plateau-Gibbs ale spumei

Scopul lucrării: determinarea presiunii capilare în canalele Plateau-Gibbs ale spumei în funcție de concentrația spumantului și de timp.

Utilajul, materialele și reactivii: instalație pentru măsurarea presiunii capilare în spume, ejector de apă, ci-

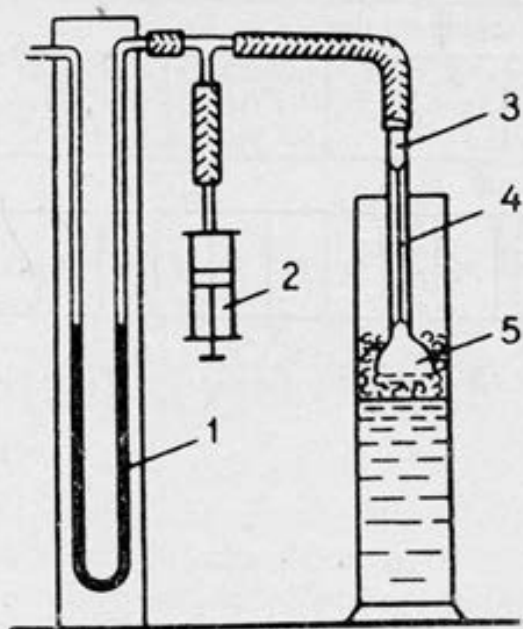


Fig. IV.54. Instalație pentru măsurarea presiunii capilare în bordurile lui Plateau

lindru cu dop rodat, pahare cu capacitatea de 150 ml, balonașe, pipete, soluție de 1% oleat de sodiu ($C_{17}H_{33}COONa$) sau alt AAS, apă distilată.

Modul de lucru și interpretarea datelor

Presiunea capilară negativă în canalele Plateau-Gibbs ale spumei poate fi măsurată cu ajutorul instalației descrise în figura IV.54. Aparatul utilizat este format dintr-un manometru 1 cu lichid manometric—apă, cilindrul cu pompă (seringă) 2, tubul capilar 4, sudat cu membrana poroasă 5. Pe tubul capilar 4 la o înăl-

țime de circa 10 cm de la membrană, se notează un reper 3. Măsurările se fac în modul următor. Tubul 4 se introduce în soluția spumantului la o adâncime de 0,3—0,5 cm și cu ajutorul seringii 2 lichidul din tubul capilar se stabilește la reperul 3.

La manometru se determină valoarea redusă a presiunii p_0 . Apoi paharul cu soluția de spumant se înlocuiește prin paharul cu spumă și tubul 4 cu membrană poroasă 5 se introduce în spumă la o adâncime de 1 cm.

Datorită presiunii capilare negative în canalele Plateau-Gibbs, nivelul lichidului din tubul capilar se coboară. Cu ajutorul seringii se micșorează presiunea în interiorul sistemului și nivelul lichidului se aduce la poziția inițială. La manometru se determină valoarea redusă a presiunii p . Diferența $p - p_0 = p_c$.

Din soluția inițială de spumant cu concentrația C prin diluare se prepară soluții cu concentrațiile $C/2$; $C/4$; $C/8$; $C/16$; $C/32$. Din soluțiile obținute se prepară spume. Utilizând ejectorul de apă, prin soluțiile de spumant se barbotează aer sau se utilizează metoda aplicată în lucrarea IV.21. Pentru fiecare soluție inițial se determină presiunea p_0 , după care se prepară spuma și se află p . Valorile p se determină peste diferite intervale de timp, până când se obține o valoare constantă p_{const} și maximă, care corespunde subțierii maxime a peliculelor și curburii maxime a canalelor Plateau-Gibbs. Presiunea capilară de echilibru se va evalua cu formula

$$p_{c, \text{const}} = p_{\text{const}} - p_0$$

Datele obținute se introduc într-un tabel de forma:

Timpul, min	Concentrația spumantului																	
	C			C/2			C/4			C/8			C/16			C/32		
	p, mm																	
	p ₀	p	p _c	p ₀	p	p _c	p ₀	p	p _c	p ₀	p	p _c	p ₀	p	p _c	p ₀	p	p _c

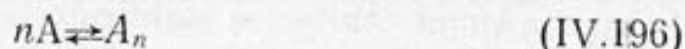
În baza datelor obținute se trasează curbele $p_{c, \text{const}} = f(C_{\text{AAS}})$, $p_c = f(t)$.

Se trag concluzii.

Capitolul IV.10

COLOIZI DE ASOCIAȚIE

Coloizii de asociație (semicoloizii) reprezintă o clasă de compuși liofili tensioactivi în soluțiile cărora există un echilibru între dispersiile moleculare și miclele coloidale formate spontan în urma fenomenului fizico-chimic de asociere a moleculelor amfifile:



unde: A — substanța micromoleculară amfifilă; n — numărul moleculelor asociate într-o micelă coloidală.

Mărirea concentrației substanței A conduce la deplasarea echilibrului (IV.196) spre dreapta și într-un interval larg de concentrații se stabilește echilibrul:



caracteristic tuturor coloizilor de asociație.

Substanțele care constituie coloizii de asociație sunt, în primul rând, compuși superficial activi, numiți în tehnică agenți activi de suprafață (AAS), care conțin între 10 și 20 atomi de carbon în catena de hidrocarbură, și substanțe cu proprietăți tensioactive mai slab exprimate ca coloranți, tananți, alcaloizi.

Cei mai cunoscuți reprezentanți ai agenților activi de suprafață sunt săpunurile sau sărurile alcaline ale acizilor grași.

Agenții activi de suprafață se clasifică în două grupe: ionogeni și neionogeni. Agenții activi de suprafață ionogeni se divizează, la rândul lor, în: 1) anionici, cum sunt săpunurile alcaline ale acizilor grași ($R-\text{COOMe}$), alchilsulfatii de sodiu ($R-\text{SO}_4\text{Na}$), alchilsulfonații de sodiu ($R-\text{SO}_3\text{Na}$), alchilbensensulfonații de sodiu

($R-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}$), etc.; 2) cationici, cum sunt clorhidrații aminelor grase ($R-\text{NH}_3\text{Cl}$), sărurile cuaternare de amoniu $R-$

$\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{X}^-$, sărurile cuaternare de alchildimetilbenzilamoniu
 $(\text{R}-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5-\text{X})^-$, sărurile de alchilpiridiniu

$[\text{R}'\text{NC}_5\text{H}_5]\text{X}$. 3) amfiionici, care posedă atât grupe acide, cât și bazice, ca alchilbetaine ($\text{R}'\text{NR}_2^+-\text{CH}_2-\text{COO}^-$), sulfobetaine ($(\text{R}')_3\text{N}^+-\text{R}-\text{CH}_2\text{SO}_3^-$). Coloizii de asociație neionici sunt polietilenoxizii condensați cu alcoolii superiori ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_m\text{OH}$ sau cu

acizii grași, esterii zaharozei, octil- și nonilfenolii etc.

Moleculele agenților activi de suprafață sunt formate dintr-o parte lipofilă (hidrofobă) — catena alchilică sau alchilarilică, și o parte lipofobă (hidrofilă) ionică sau neionică, cum sunt grupele funcționale disociate sau nedisociate.

La concentrații mici (10^{-5} — 10^{-3} mol/l) AAS se află în soluție sub formă de dispersie moleculară. Incepând cu o anumită concentrație, numită concentrație critică micelară (CCM), are loc formarea micelilor de asociație.

La concentrații mici și moderate ($C > \text{CCM}$) moleculele tensioactive, datorită structurii lor amifile, formează micelle sferice de asociație, numite micelle Hartley, în care numărul de molecule asociate este de circa 20—100. Formarea lor este determinată de atracția prin forțele de dispersie ale catenelor de hidrocarbură și tendința lor de a micșora suprafața de contact cu mediul polar apos. Ca urmare grupele polare hidrofile se vor concentra pe suprafața micelilor, formând un strat dublu, care apare în urma ionizării grupelor polare ionogene (figura IV.55, a).

La concentrații mari moleculele AAS formează micelle lamelare (micelle Mc Bain) cu catenele de hidrocarbură orientate față în față și spre interior (figura IV.55, b). Micellele lamelare au dimensiuni cu mult mai mari ca micellele sferice și la creșterea concentrației AAS se măresc, dând naștere unei structuri geliforme.

O dată cu apariția micelilor de asociație principalele caracteristici fizico-chimice ale sistemului ca tensiunea superficială, conductivitatea electrică, difuzia de lumină, viscozitatea, presiunea os-

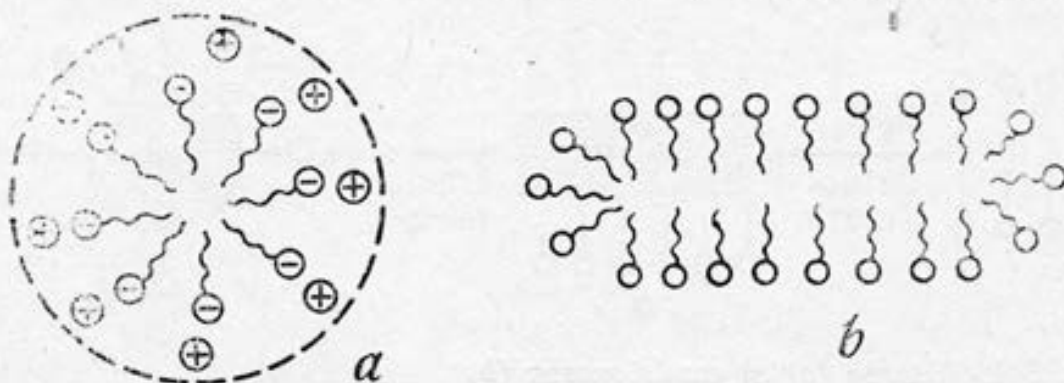


Fig. IV.55. Schema micelilor: sferică (Hartley) (a) și lamelară (Mc Bain) (b)

motică, prezintă variații bruște, care se utilizează la determinarea experimentală a CCM.

O caracteristică fundamentală a coloizilor de asociație, care depinde de natura acestora, este temperatura, numită punctul lui Krafft, la care are loc variația bruscă a solubilității AAS, astfel încât la o temperatură mai mică decât punctul lui Krafft sistemul își pierde fluiditatea și capătă o consistență eterogenă, vâscoasă, în urma formării unei structuri tridimensionale.

Agenții activi de suprafață neionogeni se caracterizează prin punctul de ceață. Acesta este temperatura minimă mai sus de care sistemul se tulbură și se separă în două faze. Conform părerilor unor autori, apariția tulburării poate fi explicată prin micșorarea hidratației grupelor oxietilenice o dată cu ridicarea temperaturii, care conduce la formarea unui produs hidrofob insolubil.

O proprietate importantă a agenților activi de suprafață este capacitatea de solubilizare. Solubilizarea este un proces de dizolvare în interiorul micelilor de asociație ale unor substanțe nepolare insolubile sau slab solubile în apă. Solubilizarea precedă procesului de emulsionare, care are loc la îndepărtarea impurităților în acțiunea de curățire cu detergenți (figura IV.56).

În procesul de solubilizare, substanțele nepolare se «înglobează» în partea interioară hidrocarbonată a micelii (solubilizare intermicelară). Substanțele bipolare ca alcoolii superiori se intercalează între moleculele AAS, orientându-se cu partea polară spre exterior și formând micelle mixte (solubilizare intramicelară). Solubilizarea în soluțiile AAS neionogeni are loc prin repartizarea moleculelor de solubilizat la suprafața micelilor de asociație, între catenele distribuite haotic de hidrocarbură (solubilizare adsorbtivă).

Solubilizarea este un proces lent și echilibrul de solubilizare se stabilește în câteva zile. Agitarea și ridicarea temperaturii măresc viteza procesului de solubilizare.

Stabilirea concentrației minime a unui agent activ de suprafață la care apare fenomenul de solubilizare permite determinarea CCM. Această metodă poate fi aplicată atât pentru compușii tensioactivi ionogeni, cât și neionogeni.

Utilizarea coloranților insolubili sau slab solubili în apă ca substanțe care se solubilizează face posibilă aplicarea metodei spectrofotometrice pentru determinarea CCM.

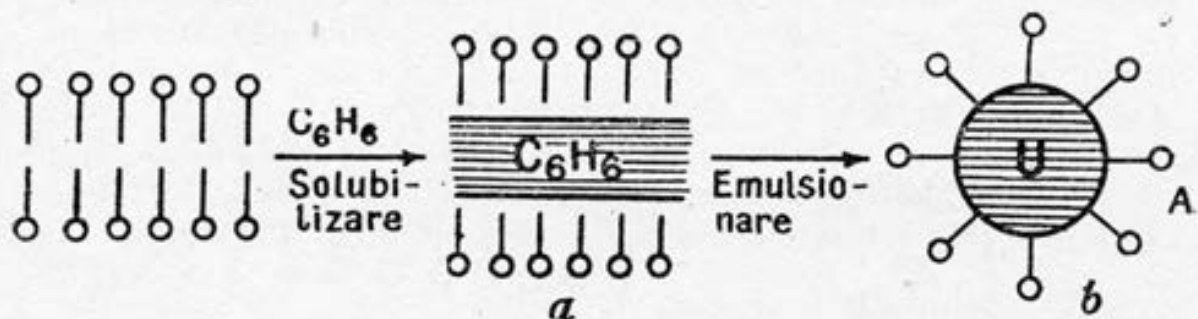


Fig. IV.56. Solubilizarea (a) și emulsionarea (b)

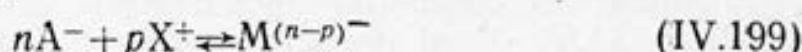
Procesul de formare a micelilor de asociație poate fi descris din punct de vedere termodinamic prin aplicarea legii acțiunii maselor. Pentru substanțele tensioactive neionogene, conform echilibrului (vezi relația (IV.196)), vom avea:

$$K_M = \frac{[A_n]}{[A]^n} \quad (\text{IV.197})$$

Variația energiei libere standard ΔG_M^0 de transfer al unui mol de substanță tensioactivă din starea moleculară în cea micelară — (IV.196) — se va reda prin relația:

$$\Delta G_M^0 = -RT \ln K_M/n \quad (\text{IV.198})$$

Formarea unei micelle ionice în cazul unei substanțe tensioactive anionice se va exprima prin reacția de echilibru:



unde: A^- — anionul tensioactiv; X^+ — contraionii; M — micela; n — numărul de anioni tensioactivi în micelă; p — numărul de contraioni în micelă.

Constanta de echilibru a reacției, numită și constantă de micelizare, pentru (IV.199) va fi:

$$K_M = \frac{a_M}{a_{X^+}^p a_{A^-}^n} = \frac{C_M}{C_{X^+}^p C_{A^-}^n} \cdot \frac{\gamma_M}{\gamma_{X^+}^p \gamma_{A^-}^n} \quad (\text{IV.200}),$$

unde γ sunt coeficienții de activitate respectivi. Ținând cont de relația (IV.198), vom avea:

$$\begin{aligned} \Delta G_M^0 = & -\frac{RT}{n} \ln C_M + \frac{RT}{n} \ln (C_{A^-}^n \cdot C_{X^+}^p) - \\ & - \frac{RT}{n} \ln \frac{\gamma_M}{\gamma_{A^-}^n \gamma_{X^+}^p} \end{aligned} \quad (\text{IV.201})$$

Pentru o soluție infinit diluată cu concentrație molală egală cu unitatea în ipoteză primul și ultimul termeni ai ecuației (IV.201) pot fi neglijăți. Considerând procesul de micelizare posibil într-o soluție infinit diluată și ținând cont că $C_{A^-} = C_{X^+} = CCM$, ecuația (IV.201) va deveni:

$$\Delta G_M^0 = \frac{RT}{n} \ln (C_{A^-}^n \cdot C_{X^+}^p) = \frac{RT}{n} \ln (CCM)^{p+n} \quad (\text{IV.202})$$

Pentru substanțe tensioactive neionogene, $p=0$ și formula (IV.202) poate fi dată sub forma:

$$\Delta G_M^0 = RT \ln CCM \quad (\text{IV.203})$$

Entalpia și entropia standard de micelizare pot fi determinate conform relațiilor clasice:

$$\Delta H_M^0 = d \left(\frac{\Delta G_M^0}{T} \right) / d \left(\frac{1}{T} \right) \quad (\text{IV.204})$$

și

$$\Delta G_M^0 = \Delta H_M^0 - T \Delta S_M^0 \quad (\text{IV.205})$$

Expresiile funcțiilor termodinamice ale procesului de micelizare deduse pentru soluțiile infinit diluate sunt satisfăcătoare pentru estimarea parametrilor energetici ai procesului.

Solubilitatea substanțelor tensioactive este determinată, în special, de valoarea pozitivă a entropiei procesului. Micelizarea, însoțită de o avansare a gradului de organizare a moleculelor, conduce, totuși la creșterea entropiei procesului, ca rezultat al distrugerii structurii apei și al aportului pozitiv al entropiei de conformație a catenelor de hidrocarbură din compoziția micelilor de asociație.

Micelizarea compușilor tensioactivi este, de obicei, un proces endoterm ($\Delta H > 0$) și de aceea solubilitatea crește o dată cu temperatura. Interacțiunea părții hidrocarbonate a moleculei substanței tensioactive cu solventul este însoțită de absorbție de căldură, a grupelor polare — de degajare de căldură. La temperaturi superioare procesul endoterm de micelizare se transformă într-un proces exoterm, ceea ce confirmă rolul important al modificării entropiei solventului în procesul de micelizare.

Studiul termodinamicii procesului de micelizare conduce la concluzia conform căreia creșterea proprietăților liofile ale compusului tensioactiv cauzează micșorarea stabilității micelilor de asociație și, evident, majorarea CCM. Același efect se observă la creșterea gradului de disociere al moleculelor tensioactive ca urmare a intensificării forțelor de repulsie electrostatică.

Valoarea CCM este funcție de lungimea catenei de hidrocarbură a moleculei tensioactive.

Pornind de la condiția de echilibru exprimată prin egalarea potențialelor chimice ale compusului tensioactiv în soluție μ_s și în micelă μ_M , vom avea:

$$\mu_s = \mu_M \quad (\text{IV.206})$$

sau

$$\mu_s^0 + RT \ln CCM = \mu_M^0 + RT \ln a_M \quad (\text{IV.207})$$

Considerând micela fază pură a compusului tensioactiv, iar activitatea moleculelor tensioactive în micelă egală cu unitatea, obținem:

$$RT \ln CCM = \mu_M^0 - \mu_s^0 \quad (\text{IV.208})$$

Partea dreaptă a ecuației (IV.208) exprimă energia de transfer a AAS din soluție în faza pură și deci reprezintă energia de dizolvare a substanței tensioactive, care se micșorează, evident, la creș-

terea catenei de hidrocarbură. Prin urmare, pentru soluții apoase ecuația (IV.208) poate fi scrisă în modul următor:

$$RT \ln CCM = a' - nb' \quad (IV.209)$$

unde: a' — o constantă care caracterizează energia de dizolvare a grupelor polare; b' — a unei grupe $-\text{CH}_2-$ din catena de hidrocarbură; n — numărul grupelor $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$ în catenă. Conform ecuației (IV.209), mărirea lungimii radicalului de hidrocarbură duce la micșorarea CCM. Ecuația (IV.209) poate fi scrisă sub forma

$$\lg CCM = a - nb \quad (IV.210),$$

unde a și b sunt constante specifice unei serii omoloage și reflectă influența naturii chimice a compusului tensioactiv asupra CCM.

Rolul grupelor polare disociate în procesul de micelizare se reduce la formarea unei bariere în calea creșterii micelilor. Astfel CCM a compusului tensioactiv ionogen este cu mult mai mare decât a celui neionogen cu aceeași parte hidrofobă.

Adăugarea electroliților slabi modifică valoarea CCM și dimensiunile micelilor în cazul substanțelor tensioactive neionogene, micșorând apreciabil CCM a moleculelor ionogene de substanță tensioactivă. În consecință, masa micelară a compusului tensioactiv ionogen scade la majorarea concentrației electrolitului.

O caracteristică importantă semiempirică a coloizilor de asociație este balanța hidrofil-lipofilă (BHL), introdusă de către Griffin, valoarea căreia definește domeniul de aplicare a agenților activi de suprafață. După Davies, balanța hidrofil-lipofilă, sau criteriul BHL, poate fi calculată pornind de la contribuția părților polare și celor nepolare ale moleculelor amfifile conform relației:

$$\begin{aligned} \text{BHL} = & \Sigma (\text{contribuția grupelor hidrofile}) - \\ & - \Sigma (\text{contribuția grupelor hidrofobe}) + 7 \end{aligned} \quad (IV.211)$$

Pentru o serie omoloagă relația (IV.211) se poate scrie sub forma:

$$\begin{aligned} \text{BHL} = & \Sigma (\text{contribuția grupelor hidrofile}) - \\ & - n (\text{contribuția } -\text{CH}_2-) + 7 \end{aligned} \quad (IV.212)$$

unde n este numărul grupelor $-\text{CH}_2-$ și CH_3- în partea hidrocarbonată a moleculei tensioactive. Contribuția grupelor hidrofile se compune din doi termeni, primul fiind de natură electrostatică, cel de al doilea măsurând energia de hidratare.

În tabel se dau valorile contribuțiilor BHL ale diverselor grupe hidrofile și hidrofobe și criteriul BHL pentru unele substanțe tensioactive.

AAS	BHI	Grupe fidrofile	Contribuția	Grupe hidro- foce	Contribuția
Lauril-sulfat de sodiu	40	$-\text{SO}_4^-\text{Na}^+$	38,7	$=\text{CH}-$	0,475
Oleat de potasiu	20	$-\text{COO}-\text{K}^+$	21,1	$-\text{CH}_2-$	0,475
Oleat de sodiu	18	$-\text{COO}-\text{Na}^+$	19,1	$-\text{CH}_3$	0,475
n-Butanol	7	$-\text{SO}_3^-\text{Na}^+$	11,0	$-\text{CF}_2-$	0,870
Monostearat de glicerină	3,7	$-\text{COOH}$	2,1		
Alcool cetilic	1,3	$-\text{OH}$	1,9		
Acid oleic	1	$-\text{O}-$	1,3		

Din tabel se observă că hidrofilia moleculelor tensioactive crește o dată cu creșterea valorilor BHL.

Intre CCM și criteriul BHL există o relație de forma:

$$\lg \text{CCM} = A + B(\text{BHL}) \quad (\text{IV.213})$$

unde A și B sunt constante empirice, care pot fi calculate din valorile a și b :

$$\frac{b}{B} = 0,475 \quad (\text{IV.214})$$

și

$$\frac{a-A}{B} = \Sigma (\text{contribuția grupelor hidrofiele}) + 7 \quad (\text{IV.215})$$

Cunoscând valorile a și b pentru o serie omoloagă de compuși tensioactivi și mărimea CCM a compusului tensioactiv respectiv, poate fi evaluat criteriul BHL.

Domeniul de utilizare a AAS depinde de valorile BHL conform următorului tabel:

Domeniul BHL	Domeniul de aplicabilitate
3—6	Emulsionant A/U
7—9	Agent de umectare
8—18	Emulsionant U/A
13—15	Detergent
15—18	Solubilizator

Lucrarea 23

Determinarea C C M

Varianta 1

Scopul lucrării: determinarea CCM a unui compus tensioactiv ionogen prin metoda conductometrică.

Utilajul, materialele și reactivii: punte de cu-

rent alternativ cu frecvență mare, vas conductometric cu electrozi platinați de platină, termostat, baie de apă, baloane cotate cu capacitatea de 100 ml, pipete de 25 ml, soluție de oleat de sodiu ($C_{17}H_{33}COONa$), soluție KCl (0,01 mol/l), apă distilată.

Modul de lucru și interpretarea datelor

Pentru a determina CCM prin măsurări conductometrice nu e obligatoriu a determina conductibilitatea echivalentă λ . Este suficient a determina conductanța soluțiilor compușilor tensioactivi ionogeni W sau conductivitatea (conductibilitatea specifică) κ în funcție de concentrație.

La concentrații ale substanței tensioactive mai mici decât CCM, conductanța W și conductivitatea κ cresc o dată cu concentrația. Mărirea ulterioară a concentrației substanței tensioactive cauzează micșorarea gradientului conductanței W și al conductivității κ , ca urmare a procesului de asociere a ionilor tensioactivi în macroioni. Datorită sarcinii mari, macroionii atrag contraioni, reducând gradul de disociere a moleculelor tensioactive în asociatele micelare și, în consecință, având loc frânarea mobilității acestora în câmpul electric.

Reprezentând grafic conductanța W sau conductivitatea κ în funcție de concentrația compusului tensioactiv, se obține o curbă formată din două porțiuni. CCM se localizează în punctul de schimbare a modului de variație a mărimii W , sau κ cu concentrația determinându-se ca proiecția punctului de intersecție al celor două porțiuni ale dependenței grafice $W=f(C_{AAS})$ sau $\kappa=f(C_{AAS})$ (figura IV.57).

Reprezentând grafic datele experimentale obținute sub forma $\lg W=f(\lg C_{AAS})$ sau $\lg \kappa=f(\lg C_{AAS})$ pentru un interval larg de concentrații, se obține o linie cu unul sau câteva puncte de inflexiune, primul caracterizând apariția micelilor sferice (CCM), iar următoarele apariția micelilor de diverse forme (cilindrice, în formă de disc etc.).

Metoda conductometrică poate fi aplicată numai pentru substanțele tensioactive ionogene. Determinarea conductometrică a CCM este o metodă de precizie înaltă, însă sensibilitatea metodei scade în prezența impurităților, în special ionice.

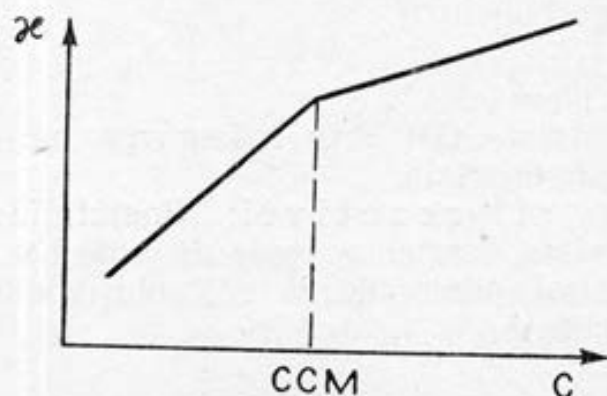


Fig. IV.57. Determinarea CCM a compușilor tensioactivi ionogeni prin metoda conductometrică

Pentru determinarea conductometrică a CCM, se procedează în modul următor: se prepară 200 ml soluție oleat de sodiu 0,02 mol/l. Proba de oleat de sodiu se introduce într-un balonaș cotat, se adaugă apă distilată și se încălzește pe baia de apă, apoi se răcește și se adaugă apă distilată până la cotă.

În vasul conductometric bine spălat și uscat, introdus în termostat, se toarnă soluție KCl (0,01 mol/l) și se măsoară rezistența R_0 , conform metodicii descrise în lucrarea III.1. Cunoscând rezistența R_0 a soluției de 0,01 mol/l KCl și conductivitatea κ_0 , se evaluează constanta vasului conductometric cu formula:

$$K_v = \kappa_0 R_0 \quad (\text{IV.216})$$

Valoarea conductivității soluției 0,01 mol/l KCl la diverse temperaturi este dată în tabel:

t°, C	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
$\kappa_0, \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$	0,1173	0,1199	0,1225	0,1251	0,1278	0,1305	0,1332	0,1359	0,1386	0,1413

După măsurarea rezistenței soluției de KCl, vasul conductometric se spală bine cu apă distilată. Apoi se măsoară rezistența a 10 soluții de oleat de sodiu preparate prin diluare din soluția inițială nemijlocit înaintea măsurărilor, pentru a evita hidroliza compusului tensioactiv. În vasul conductometric se toarnă soluțiile de oleat de sodiu termostatate timp de 5—6 min și se fac măsurări conductometrice începând cu cea mai diluată soluție. După fiecare măsurare, vasul conductometric se spală cu apă distilată.

Cunoscând rezistența soluțiilor de oleat de sodiu R și constanta vasului, se determină conductanța $W = 1/R$ și conductivitatea $\kappa = K_v/R$. Rezultatele măsurărilor se introduc în tabel:

$C_{\text{AAS}}, \text{mol/l}$	$\lg C_{\text{AAS}}$	R, Ω	W, S	$\kappa, \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$	$\lg \kappa$	CCM, mol/l
--------------------------------	----------------------	-------------	---------------	--	--------------	------------

Se vor reprezenta grafic relațiile: $W = f(C_{\text{AAS}})$, $\lg \kappa = f(\lg C_{\text{AAS}})$ și se va determina CCM. Se vor trage concluzii.

Varianța 2

Scopul lucrării: determinarea CCM prin măsurarea tensiunii superficiale.

Utilajul, materialele și reactivii: instalație pentru măsurarea tensiunii superficiale, termostat, baie de apă, baloane cotate cu capacitatea de 100 ml, pipete de 25 ml, soluție de oleat de sodiu 0,02 mol/l, apă distilată.

Tensiunea superficială a soluțiilor compusilor superficial activi sub CCM scade o dată cu concentrația. Reprezentând tensiunea superficială σ ca funcție de logaritmul concentrației compusului tensioactiv sub CCM, se obține o curbă lentă, care apoi trece într-o dreaptă, ce reflectă procesul de formare a stratului saturat monomolecular de adsorbție. La mărirea ulterioară a concentrației compusului tensioactiv peste CCM are loc formarea micelilor de asociație și tensiunea superficială rămâne constantă sau variază foarte puțin cu concentrația compusului tensioactiv. CCM se determină din intersecția izotermei tensiunii superficiale cu porțiunea de dreaptă paralelă axei $\lg C$.

Metoda tensiunii superficiale poate fi aplicată pentru substanțe tensioactive pure ionogene și neionogene și în prezența cantităților mici de neelectrolit sau săruri neutre. Este important de menționat că prezența impurităților tensioactive împiedică localizarea CCM.

Pentru determinarea CCM prin măsurări ale tensiunii superficiale se prepară 10 soluții de oleat de sodiu conform indicațiilor expuse în varianta 1. Se recomandă utilizarea soluțiilor proaspăt obținute cu $\text{pH}=10-11$. Tensiunea superficială se măsoară după o metodă indicată în capitolul IV.2.

Datele experimentale se introduc într-un tabel de forma:

C_{AAS} , mol/l	σ , J/m ²	$\lg C_{\text{AAS}}$	CCM, mol/l
-----------------------------	--------------------------------	----------------------	---------------

În baza datelor obținute, se reprezintă grafic relația dintre σ și $\lg C_{\text{AAS}}$ și se determină CCM. Se trag concluzii.

Lucrarea 24

Studierea capacității de solubilizare a compusului tensioactiv

Scopul lucrării: determinarea solubilizării molare a unui colorant în funcție de concentrația substanței tensioactive, determinarea CCM a compusului tensioactiv.

Utilajul, materialele și reactivii: fotolorimetru, flacoane cu dopuri, balon cotat cu capacitatea de 50 ml, pâlnii și hârtie de filtru, biurete sau pipete gradate, soluție 0,2 mol/l de oleat de sodiu, sudan III, apă distilată.

Proprietatea de solubilizare a unei soluții de substanță tensioactivă apare o dată cu formarea micelilor de asociație. Capacitatea de solubilizare a agentului activ de suprafață poate fi estimată cu ajutorul coloranților hidrofobi (sudan III). Fiind insolubil sau slab solubil în apă, colorantul hidrofof poate fi adus în soluție numai în urma dizolvării lui în micelle de asociație. De aceea cantitatea de colorant dizolvată în soluția unei substanțe tensioactive rămâne practic, constantă până la atingerea CCM, apoi începe să crească brusc. Astfel, pe curba variației densității optice a soluției cu concentrația compusului tensioactiv, apar 2 porțiuni. Extrapolarea porțiunii a doua a curbei până la întretăierea cu axa concentrațiilor, ne va da valoarea CCM. Utilizând graficul de calibrare, se determină cantitatea colorantului solubilizată într-o unitate de volum a soluției substanței tensioactive S. Cunoscând concentrația soluției C, putem determina capacitatea molară de solubilizare a soluției substanței tensioactive S_M :

$$S_M = S/C \quad (IV.216)$$

Pentru determinarea concentrației critice micelare și a capacității molare de solubilizare a soluției de oleat de sodiu, se procedează în modul următor: din soluția inițială de 0,2 mol/l oleat de sodiu prin diluare se prepară 8—10 soluții cu concentrații variabile. În fiecare soluție se adaugă 5—10 mg sudan III (cantitatea de colorant se alege astfel încât să rămână un exces după solubilizare). Soluțiile bine închise se agită energic 40—60 min. După atingerea echilibrului, excesul de colorant este îndepărtat prin filtrare (sau prin centrifugare), iar soluțiile se fotometrează (vezi lucrarea 1, cap. II.2). Se recomandă utilizarea lungimii de undă $\lambda = 505$ nm, la care sudanul III are maximum de absorbție.

Pentru determinarea capacității molare de solubilizare a oleatului de sodiu, se trasează curba de calibrare $D' = f(C)$ pentru colorant, determinând densitatea optică a soluțiilor de sudan III în benzen (în absența oleatului de sodiu). Soluțiile se prepară în modul următor: o probă exactă de sudan III (~10 mg) se introduce într-un balon cotat cu capacitatea de 50 ml, după care se adaugă benzen până la cotă. Din soluția obținută prin diluare se prepară 5—6 soluții și se fotometrează.

Datele experimentale se introduc în tabel.

C_{AAS}		Densitatea optică D	Concentrația colorantului în benzen		Densitatea optică D'	S		S_M
g/l	mol/l		g/l	mol/l		g/l	mol/l	

Se trasează apoi graficul $D=f(C_{AAS})$ și se determină CCM a oleatului de sodiu. Utilizând graficul de calibrare $D'=f(C_{\text{sudan III}})$ și densitatea optică D a soluțiilor de oleat de sodiu, se determină cantitatea de colorant solubilizat într-o unitate de volum pentru soluțiile de diverse concentrații S , apoi cu formula (IV.216) se evaluează valorile respective S_M . Se trasează graficul $S_M=f(C_{AAS})$. Se trag concluzii.

Lucrarea 25

Determinarea balanței hidrofil-lipofile (BHL)

Scopul lucrării: determinarea CCM a substanțelor tensioactive ce aparțin unei serii omoloage prin metoda conductometrică, determinarea criteriului BHL.

Utilajul, materialele și reactivii: instalație pentru măsurări conductometrice, termostat, baie de apă, baloane cotate cu capacitatea de 200 ml, pipete de 25 ml, caprilat de sodiu ($C_7H_{15}COONa$), palmitat de sodiu ($C_{15}H_{31}COONa$), stearat de sodiu ($C_{17}H_{35}COONa$), apă distilată.

Modul de lucru și interpretarea datelor

Se prepară câte 200 ml soluție de 1 mol/l caprilat de sodiu, 0,02 mol/l palmitat de sodiu și 0,02 mol/l stearat de sodiu. Probele substanțelor respective se introduc în baloane cotate, se încălzesc pe baia de apă, apoi se răcesc și în baloane se toarnă apă distilată până la cotă. Prin diluare, pentru fiecare compus tensioactiv se prepară 6—8 soluții nemijlocit înaintea măsurărilor și prin metoda conductometrică descrisă în lucrarea III.1 se determină concentrațiile critice micelare. Se trasează graficul $\lg CCM=f(n)$, unde n este numărul atomilor de carbon în catena de hidrocarbură a compușilor tensioactivi studiați și se obține o dreaptă. În conformitate cu ecuația (IV.210), panta drepte permite evaluarea constantei b , iar interceptul cu ordonata — valoarea constantei a . Cunoscând valorile a și b , cu ecuațiile (IV.214), (IV.215) se evaluează constantele A și B , apoi cu relația (IV.213) se determină balanța hidrofil-lipofilă BHL și se stabilește domeniul de aplicabilitate al substanțelor tensioactive studiate.

Rezultatele se prezintă sub formă de tabel:

Substanța tensioactivă	CCM, mol/l	a	b	A	B	BHL	Domeniul de aplicabilitate
------------------------	------------	-----	-----	-----	-----	-----	----------------------------

PROPRIETĂȚILE STRUCTURAL-MECANICE ALE SISTEMELOR DISPERSE

IV.II.1. Noțiuni de viscozitate și reologie.

Structura și proprietățile reologice ale sistemelor disperse

Studiul deformării și curgerii corpurilor în urma unei solicitări exterioare constituie obiectul reologiei. Comportarea sistemelor disperse din acest punct de vedere furnizează informații cu privire la natura interacțiunilor dintre unitățile cinetice care alcătuiesc faza dispersă, dintre faza dispersă și mediul de dispersie, interacțiuni care, la rândul lor, determină structura interioară și proprietățile structural-mecanice (viscozitatea, elasticitatea, plasticitatea, durabilitatea) sistemelor coloidale și microeterogene. Studiul viscozității și al altor proprietăți structural-mecanice ale sistemelor disperse permite urmărirea evoluției în timp a sistemului, ceea ce prezintă interes la utilizarea în practică a diferiților coloizi.

Viscozimetria este o metodă de investigație care studiază proprietățile de deformare și de curgere ale sistemelor disperse, dând informație cu privire la structura acestora.

Prin deformare se înțelege schimbarea formei unui corp sub acțiunea forței exterioare F , care acționează pe suprafața s . Raportul $F/s = P_e$ se numește tensiune și se exprimă în N/m^2 . Atunci când forța este îndreptată tangențial la suprafață, ea se numește tensiune tangențială de forfecare (P). Pentru tensiuni mici, deformarea relativă D este proporțională cu tensiunea:

$$D = \frac{P}{E} \quad (IV.217)$$

unde E este un coeficient care caracterizează proprietățile corpului și se numește modul de elasticitate. Relația (IV.217) poartă denumirea de legea lui Hooke. Corpurile care se supun legii lui Hooke și pentru care deformarea dispare o dată cu îndepărtarea forțelor deformatoare se numesc ideal elastice. Pentru un corp Hooke deformarea este temporară și reversibilă.

Deformările permanente sunt ireversibile și nu dispar după îndepărtarea tensiunii deformatoare.

Curgerea este un fenomen de deformare permanentă, caracterizat printr-o mărire continuă a deformării sub influența unei forțe cu acțiune permanentă.

La o viteză mică a curgerii lichidul se mișcă în straturi, fiecare deplasându-se cu o viteză proprie și curgerea se numește laminară. La o viteză mare a curgerii, curgerea laminară se transformă în una turbulentă, care se caracterizează printr-o amestecare puternică.

nică a lichidului în direcția perpendiculară pe direcția curgerii.

Pentru curgerea laminară, conform legii lui Newton, între forța de frecare F , orientată tangențial la suprafața s dintre straturi, și gradientul de viteză $\frac{du}{dx}$ pe direcția x , perpendiculară pe suprafața s , există o dependență de proporționalitate:

$$F = \eta s \frac{du}{dx} \quad (\text{IV.218}),$$

unde η este coeficientul de frecare internă sau viscozitatea dinamică care caracterizează energia de coeziune ce se opune mișcării și se exprimă în $\text{N} \cdot \text{s}/\text{m}^2$ $\left[1 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \cdot \text{s} = 10 \text{ P (poise)}, 1 \text{ P} = 1 \text{ dyn} \cdot \text{s}/\text{cm}^2\right]$.

Mărimea inversă viscozității $1/\eta$ se numește fluiditate. Pentru lichidele obișnuite viscozitatea este atât de mică, încât sub acțiunea unor forțe exterioare foarte mici, care acționează numai un timp scurt, se produce curgerea vâscoasă. Pentru lichidele care se supun legii lui Newton dependența dintre gradientul de viteză și tensiunea deformatoare este o linie dreaptă, care trece prin originea coordonatelor, iar cotangenta unghiului de înclinare a dreptei este egală cu viscozitatea $\eta = \cotg \alpha_0$ (figura IV.58, 1).

Curgerea plastică, spre deosebire de curgerea vâscoasă, se caracterizează printr-o dependență neliniară între gradientul vitezei și tensiunea deformatoare. Pentru corpurile ideal-plastice la tensiuni mai mici decât tensiunea limită de deplasare Q_f deformarea este nulă (figura IV.58, 2), la tensiuni deformatoare mai mari deformarea are loc cu o anumită viteză, care nu necesită o mărire vădită a tensiunii deformatoare.

Comportarea reală a corpurilor poate fi considerată ca rezultat al suprapunerii celor 3 modele mecanice elementare: corpul ideal-elastic Hooke, modelul legii lui Newton și modelul ideal-plastic.

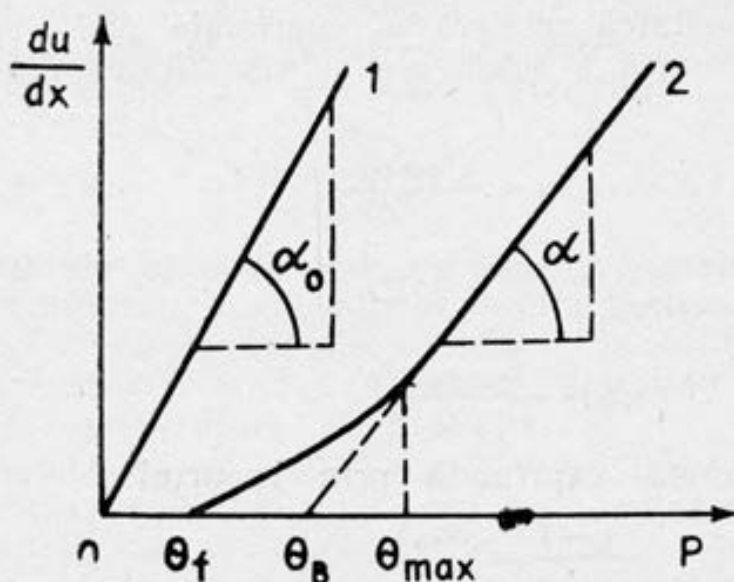


Fig. IV.58. Curbe de curgere a lichidelor newtoniene (1) și structurale (2)

Dacă într-un corp predomină deformările reversibile, el se apropie după proprietățile mecanice de solide; dacă predomină deformările ireversibile, de lichide. Conform concepției contemporane, între solide și lichide nu este o graniță strictă și apartenența corpului la una dintre aceste stări este determinată de perioada de relaxare τ egală cu raportul dintre coeficientul de viscozitate și modulul de elasticitate:

$$\tau = \eta/E \quad (\text{IV.219})$$

Perioada de relaxare τ este egală cu timpul în care reacția elastică inițială (împotrivirea corpului la deformare) scade de e ori. Reacția elastică a corpului determinată de forțele de coeziune este o tensiune egală cu tensiunea deformatoare și contrară după semn. Ea apare în primul moment al solicitării exterioare atât la solide, cât și la lichide. Însă la lichide moleculele cărora sunt mult mai mobile ca la solide această tensiune interioară se redistribuie cu timpul și scade, fenomen numit relaxare. Dacă durata acțiunii forței exterioare este mai mare ca τ , corpul se comportă ca un lichid, iar dacă este mai mică, ca un solid. Spre exemplu: la solicitări exterioare lente corpurile solide manifestă fluiditate, iar la solicitări rapizi atât solidele cât și lichidele se comportă ca corpuri fragile.

Sistemele coloidale coerente se clasează la corpurile intermediare solide—lichide și posedă proprietăți mecanice intermediare între cele proprii lichidelor și cele proprii corpurilor solide.

Viscozitatea lichidelor se exprimă deseori prin raportul dintre viscozitatea dinamică și densitatea ρ notat cu litera ν și numit viscozitate cinematică:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (\text{IV.220})$$

Viscozitatea cinematică ν în sistemul CGS se exprimă în stokes (St) ($1 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} = 1 \text{ St} = 10^{-4} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Pentru soluții se utilizează, de obicei, viscozitatea relativă η_r exprimată prin raportul dintre viscozitatea dinamică a soluției η și viscozitatea dinamică a solventului η_0 :

$$\eta_r = \frac{\eta_{\text{soluție}}}{\eta_0} \quad (\text{IV.221})$$

Deseori se utilizează și alte mărimi derivate ale viscozității, ca viscozitatea specifică:

$$\eta_{sp} = \frac{\eta_{\text{soluție}} - \eta_0}{\eta_0} \quad (\text{IV.222})$$

viscozitatea redusă, exprimată prin raportul:

$$\frac{\eta_r - 1}{C} = \frac{\eta_{sp}}{C} \quad (\text{IV.223})$$

unde C este concentrația soluției, și viscozitatea intrinsecă $[\eta]$:

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{\tau_{sp}}{C} \right) \quad (IV.224)$$

Poiseuille a arătat că la curgerea laminară a lichidului printr-un tub capilar cu lungimea l și raza r volumul lichidului Q care se scurge în timpul t este proporțional cu diferența de presiune p la capetele capilarei și invers proporțional cu viscozitatea:

$$Q = \frac{\pi r^4 p t}{8 \eta l} \quad (IV.225)$$

Relația (IV.225) stă la baza utilizării viscozimetrelor capilare. Ecuațiile lui Newton (IV.218) și Poiseuille (IV.225) descriu cantitativ curgerea lichidelor, însă nu exprimă mecanismul fenomenului de curgere. Conform concepțiilor contemporane ale lui Frenkel și Eyring despre structura lichidelor, frecarea internă este interpretată cu ajutorul teoriei golurilor. Moleculele unui lichid sunt animate de o mișcare haotică permanentă, deplasarea lor relativă având loc în urma salturilor moleculelor în spațiile neocupate, provenite din aranjarea necompactă a moleculelor, numite goluri. În absența unei forțe exterioare rezultanta acestor salturi nu produce o deplasare macroscopică. În prezența forțelor exterioare de forfecare salturile moleculelor în sensul forței de forfecare vor predomina cauzând curgerea lichidului. Deplasarea moleculelor din poziția de echilibru în direcția curgerii lichidului are loc atunci când moleculele posedă o energie de activare de curgere. Conform legii repartiției energiei a lui Maxwell și Boltzmann, numărul moleculelor care posedă o energie de activare a curgerii E se va determina de factorul $e^{E/RT}$, de unde rezultă relația:

$$\eta = A e^{E/RT} \quad (IV.226)$$

unde A este un coeficient de proporționalitate, care depinde de masa moleculară și volumul molecular al lichidului. A. Bacinski a propus o relație empirică pentru viscozitatea lichidelor neasociate, în funcție de compoziția chimică a lichidului:

$$\eta = \frac{c}{V - V_0} \quad (IV.227)$$

unde: c — o constantă care depinde de natura lichidului; V — volumul real al lichidului; V_0 — volumul minim la care poate fi comprimat lichidul. Această ecuație contribuie la confirmarea teoriei golurilor în frecarea internă a lichidelor, descriind corect variația viscozității cu temperatura și presiunea.

Intrucât numitorul relației (IV.227) reprezintă volumul golurilor, la creșterea temperaturii la presiune constantă $V - V_0$ se va mări, iar η se va micșora. Aceeași dependență exprimă și relația (IV.226). Mărirea presiunii la temperatură constantă conduce la micșorarea volumului golurilor, contribuind la mărirea viscozității. Experimental s-a constatat că această dependență este vădită la

presiuni mici și redusă la presiuni ridicate, unde compresibilitatea lichidelor este foarte mică.

Lichidele în care viscozitatea dinamică este independentă de mărimea gradientului de viteză, iar viteza de deplasare a lichidelor este proporțională cu tensiunea aplicată se numesc lichide newtoniene. Astfel de sisteme curg sub acțiunea unei tensiuni foarte mici. Respectarea legii lui Newton de către un lichid la curgerea laminară prin viscozimetrul capilar se exprimă prin faptul că produsul pt rămâne constant la creșterea diferenței de presiune la capetele capilarei ($pt = \text{const}$ la $\eta = \text{const}$, conform ecuației Poiseuille). Lichidele în care viscozitatea dinamică nu este constantă și depinde de gradientul de viteză sau de tensiunea tangențială de forfecare se numesc lichide nenewtoniene. Acestea sunt lichidele constituite din molecule asimetrice de dimensiuni mari. La mărirea gradientului de viteză crește gradul deordonare al moleculelor în direcția curgerii, straturile învecinate devin mai independente, iar energia de activare a salturilor moleculelor în direcția curgerii scade. Astfel se explică creșterea fluidității cu gradientul de viteză și apariția fenomenului de suprafluiditate.

Anomalia viscozității caracteristică sistemelor disperse se explică nu numai prin orientarea particulelor fazei disperse în direcția de mișcare a lichidului, ci și prin modificarea interacțiunilor dintre particulele fazei disperse și distrugerea structurilor pe măsura creșterii tensiunii tangențiale de forfecare.

Curbele de curgere care reprezintă variația gradientului de viteză cu tensiunea tangențială deformatoare sunt descrise de o relație tip Bingham:

$$\frac{du}{dx} = \frac{1}{\eta^*} (P - \theta)^n \quad (\text{IV.228})$$

unde η^* este viscozitatea efectivă, iar exponentul n are o valoare apropiată de o unitate. Pentru lichidele normal vâscoase $\theta = 0$, $n = 1$, $\text{ctg } \alpha_0 = \eta$ (figura IV.58, 1), iar ecuația (IV.228) se transformă în ecuația Newton (IV.218).

Atunci când $\theta = 0$, iar $n > 1$, curgerea este numită anormal vâscoasă și este specifică sistemelor cu particule alungite, orientate în direcția curgerii (viscozitatea variază exponențial cu gradientul de viteză). Pentru $\theta > 0$ și $n = 1$, sistemul posedă structură și se comportă ca un solid la tensiuni $P < \theta$, iar la $P > \theta$ începe să curgă. Astfel de sisteme se numesc plastice. În cazul dat ecuația (IV.228) va primi forma ecuației lui Bingham:

$$\frac{du}{dx} = \frac{1}{\eta'} (P - \theta_B) \quad (\text{IV.229})$$

unde η' este viscozitatea plastică egală cu $\text{ctg } \alpha$ (figura IV.58, 2).

Când $n > 1$ și θ este mai mare ca zero, curgerea se numește pseudoplastică, caracterizată prin variația exponențială a viscozității cu gradientul de viteză.

Solii, suspensiile și emulsiile diluate sunt, de regulă, corpuri normal-vâscoase și se supun ecuației lui Newton. Pentru dispersiile diluate cu particule sferice, Einstein a propus următoarea relație de dependență a viscozității η de fracția de volum φ a fazei disperse:

$$\eta = \eta_0 (1 + 2,5\varphi) \quad (\text{IV.230})$$

unde η_0 este viscozitatea mediului de dispersie. Viscozitatea acestor sisteme este constantă, fiind mai mare decât viscozitatea mediului de dispersie, datorită perturbării curgerii de către particulele mari ale fazei disperse.

Sistemele coloidale structurate nu se supun legilor lui Newton și Einstein.

Conform concepției lui Rehbinder, în sistemele disperse iau naștere structuri tixotropice reversibile de coagulare și structuri de cristalizare și condensare, care se distrug ireversibil.

Structurile de coagulare apar datorită forțelor de coeziune van der Waals între particulele anizodiametrice ale fazei disperse, care se află la distanța corespunzătoare minimului secundar pe curba energiei de interacțiune între particule în funcție de distanță. Forțele de coeziune sunt maxime la capetele particulelor, în locul contactelor, fiind ecranizate pe celelalte porțiuni ale suprafeței de presiunea de despicare a peliculelor protectoare liofile. Se formează astfel geluri, caracterizate printr-o rețea de particule înlănțuite care includ o cantitate considerabilă din mediul de dispersie. Acest proces poate fi numit coagulare liofilă, iar structurile formate poartă denumirea de geluri umede sau liogeluri. Structurile de coagulare au o trăinicie mică și se caracterizează prin așa fenomene ca tixotropia și reopexia. Tixotropia este un proces de fluidizare a sistemului structurat sub acțiunea unei forțe exterioare și de restabilire a stării inițiale la îndepărtarea acțiunii acestei forțe. Reopexia este un fenomen invers tixotropiei, care constă în creșterea viscozității și restabilirea structurii sub acțiunea unei forțe exterioare, ce facilitează crearea contactelor între particule.

Structurile de cristalizare și condensare iau naștere ca rezultat al coagulării în minimul principal al curbei potențiale, particulele fazei disperse fiind legate între ele prin legături chimice. Aceste sisteme, de regulă, au o durabilitate înaltă și posedă proprietăți elastice.

Sub tensiuni exterioare mici sistemele structurate se comportă ca corpurile solide, iar sub tensiuni mari curg asemenea lichidelor.

Pentru un corp real plastic dependența dintre gradientul de viteză și tensiunea deformatoare este redată în figura IV.58, 2.

În cazul dat se pot defini 3 valori critice ale tensiunii limite de curgere:

1) θ_f — tensiunea deformatoare, care caracterizează începutul procesului de degradare a structurii; 2) θ_B — tensiunea deformatoare limită după Bingham, care se obține prin extrapolarea por-

țiunii liniare a dependenței $\frac{du}{dx} = f(P)$; 3) θ_{\max} — tensiunea deformatoare care corespunde trecerii dependenței curbiliniare în liniară. Pentru un gradient mic de viteză la tensiuni deformatoare $P > \theta_f$ în sistem au loc procese reversibile de de structurare și structurare. La tensiuni deformatoare $P > \theta_B$ în sistem predomină procesele de de structurare. Mărimea θ_{\max} este o astfel de tensiune la care structura a fost complet degradată.

Pentru caracterizarea curgerii sistemelor structurate, se folosește viscozitatea efectivă, care se micșorează la mărirea tensiunii deformatoare. La gradienti de viteză foarte mici viscozitatea efectivă este constantă și maximă, apoi cu mărirea ulterioară a gradientului de viteză ea scade și atinge valoarea minimă la gradienti de viteză mari, când sistemul se caracterizează printr-o orientare maximă a particulelor și printr-o de structurare maximă. Cu cât e mai mare diferența $\eta_{\max}^* - \eta_{\min}^*$, cu atât durabilitatea sistemului este mai mare.

Proprietățile reologice ale sistemului se studiază într-un interval larg al tensiunilor deformatoare și pentru orice valoare a gradientului de viteză η^* poate fi determinată ca inversul pantei curbei $\frac{du}{dx} = f(P)$.

IV.II.2. Metode de determinare a viscozității

Viscozimetrele capilare sunt cele mai precise aparate de determinare a viscozității lichidelor atât newtoniene cât și nenewtoniene. Curgerea lichidelor în viscozimetre are loc fie datorită diferenței de presiune creată de înălțimea coloanei de lichid (figura IV.59, a), fie sub acțiunea unei presiuni exterioare aplicate pe suprafața lichidului dintr-un braț al viscozimetrului (figura IV.59, b).

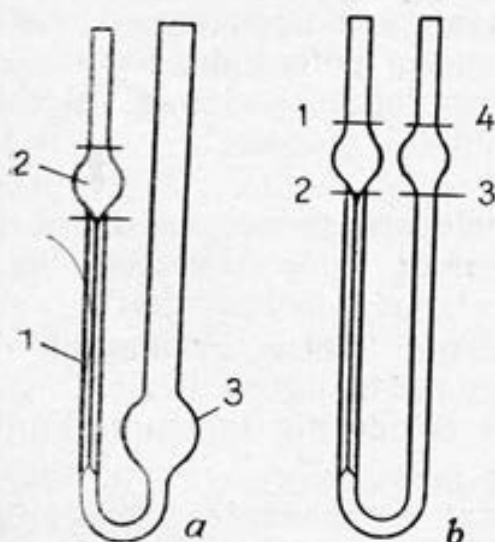


Fig. IV.59. Viscozimetrele Ostwald (a) și Ubbelohde (b)

Viscozimetrul Ostwald (figura IV.59, a) este format dintr-un tub de sticlă în formă de U cu două bule 2 și 3 unite printr-un tub capilar 1. Prin brațul drept al viscozimetrului se introduce cu pipeta un volum determinat de lichid, apoi cu un tub de cauciuc lichidul se aspiră până la umplerea bulei 2 din brațul stâng al aparatului.

Deasupra și de desubtul bulei superioare 2 se găsesc două repere. Viscosimetrul cu lichidul de cercetat se așază strict vertical și se termostatează 15—20 min, după care cu cronometrul se măsoară timpul de scurgere prin capilară a lichidului cuprins între reperele bulei 2. Pentru măsurări precise, viscosimetrul se alege în așa fel, încât timpul de scurgere a lichidului din bula 2 prin capilară să fie între 120 s și 360 s. Curgerea lichidului prin tubul capilar al viscosimetrului Ostwald are loc sub acțiunea presiunii hidrostatice p a lichidului, care nu este constantă în timpul măsurărilor și se determină prin formula aproximativă:

$$p = \frac{h_1 - h_2}{2} \rho g \quad (\text{IV.231})$$

unde: $h_1 - h_2$ — diferența de nivel; ρ — densitatea lichidului cercetat; g — accelerația gravitațională.

Cunoscând viscozitatea unui lichid etalon η_0 , se poate determina viscozitatea lichidului studiat. Pentru aceasta se măsoară timpul de scurgere a volumului cotelat prin capilara viscosimetrului pentru lichidul etalon t_0 și pentru lichidul cercetat t_x .

Intrucât presiunea hidrostatică p sub acțiunea căreia lichidul curge prin tubul capilar al viscosimetrului este proporțională cu densitatea lichidului, utilizând ecuația lui Poiseuille, vom avea:

$$\frac{\eta_x}{\eta_0} = \frac{t_x \rho_x}{t_0 \rho_0} \quad (\text{IV.232})$$

unde t_0 și ρ_0 — densitatea și timpul de scurgere ale lichidului etalon între cotele bulei 2 a viscosimetrului; t_x și ρ_x — indicii analogi ai lichidului cercetat.

Raportul t_x/t_0 determină viscozitatea cinematică v_x a lichidului cercetat:

$$v_x = v_0 \frac{t_x}{t_0} \quad (\text{IV.233})$$

unde v_0 este viscozitatea cinematică a lichidului etalon.

Pentru determinarea viscozității dinamice este necesară cunoașterea densităților ρ_0 și ρ_x ale lichidului etalon și studiat. Viscositatea dinamică a lichidului studiat se va evalua cu formula:

$$\eta_x = \eta_0 \frac{\rho_x t_x}{\rho_0 t_0} \quad (\text{IV.234})$$

Viscosimetrul Ubbelohde constă dintr-un tub de sticlă în formă de U având sudată o capilară la un braț. Ambele brațe ale tubului au în partea superioară 2 bule de volume perfect egale, cotate la capetele superioare și inferioare prin semnele circulare: 1, 2, 3, 4 (figura IV.59, b). În viscosimetru cu o pipetă se toarnă o cantitate determinată de lichid, astfel încât lichidul să umple bulele pe jumătate. Apoi cu un tub de cauciuc lichidul se aspiră până se ridică cu 2—3 mm deasupra semnului 1 și cu cronometrul se măsoară timpul de scurgere a lichidului de la semnul inferior 3 la

semnul superior 4. Scurgerea lichidului se face sub acțiunea presiunii exterioare P_e . Presiunea hidrostatică a lichidului poate fi neglijată, ținând cont de faptul că la scurgerea primei jumătăți de volum ea se adaugă la presiunea exterioară, în timp ce la scurgerea celei de-a doua jumătăți de volum ea se scade din presiunea exterioară. Instalația pentru crearea presiunii exterioare constă dintr-o sursă de presiune 1, un vas tampon 2 și un manometru cu lichid manometric-apă 6. Sursa de presiune prin intermediul robinetelor 3 se unește cu brațul viscozimetruului Ubbelohde de care este sudată capilara (figura IV.60). În prealabil se verifică etanșeitățile instalației. Cu acest scop se închide robinetul 3 care leagă viscozimetruul cu instalația și în sistem se creează presiunea maximă la care se va lucra, apoi instalația se izolează de sursa de presiune și timp de 20 min se urmăresc indicațiile manometrului.

Măsurările se fac în modul următor: prin rotirea robinetului 3 cu trei căi, care leagă viscozimetruul cu instalația, se desface viscozimetruul de instalație, creându-se în aceasta presiunea respectivă, care se măsoară la manometru. Robinetul 3 cu trei căi, fiind legat cu atmosfera, dă posibilitatea de a ridica lichidul în viscozimetru la 2—3 mm deasupra semnelor superioare 1. Apoi prin rotirea corespunzătoare a robinetului 3 cu trei căi viscozimetruul se pune în legătură cu instalația și cu cronometrul se determină timpul ridicării lichidului de la semnul 3 la semnul 4. Pentru măsurări precise viscozimetruul și presiunile se aleg în așa mod, încât valoarea timpului t să fie de cca 120—360 s.

Deoarece volumul lichidului care curge prin capilară este constant, pentru calcule se utilizează ecuația lui Poiseuille sub următoarea formă:

$$v = \frac{Q}{t} = \frac{\pi r^4 P_e}{8l \eta} = \frac{k}{\eta} P_e \quad (\text{IV. 235})$$

unde: v — volumul lichidului care curge într-o unitate de timp;
 P_e — presiunea exterioară la care se efectuează măsurarea; $k = \frac{\pi r^4}{8l}$ — constanta viscozimetruului. Intrucât, practic, se măsoară

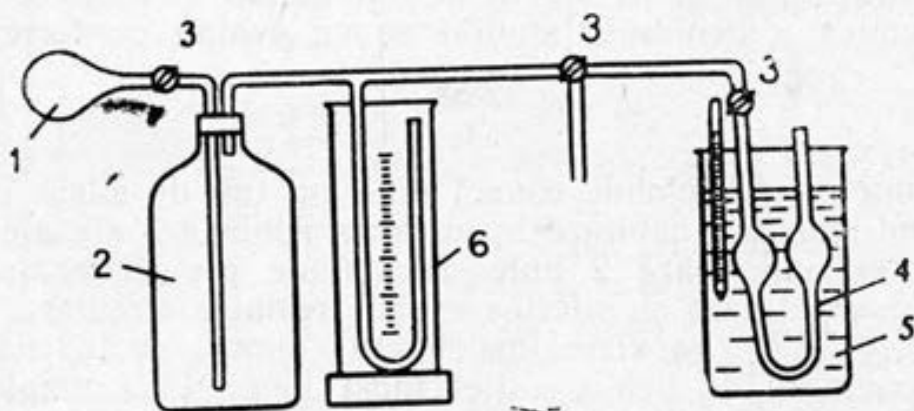


Fig. IV.60. Instalație pentru determinarea variației vitezei de scurgere a lichidului cu presiunea

t — timpul de scurgere a volumului constant Q de lichid prin capilara viscozimetrului, iar v este proporțional cu $\frac{1}{t}$, ecuația (IV.235) se va scrie:

$$\frac{1}{t} = \frac{k'}{\eta} P_e \quad (\text{IV.236})$$

unde $k' = k/Q$.

Pentru un lichid newtonian dependențele $v = f(P_e)$, $\frac{1}{t} = f(P_e)$ reprezintă drepte care trec prin origine. Pentru un sistem structurat dependențele $v = f(P_e)$, $\frac{1}{t} = f(P_e)$ reprezintă curbe similare cu cele din figura IV.58,2. Alura curbei 2 denotă că numai la presiuni superioare lui P_B se produce curgerea sistemului, fiind caracterizată printr-o porțiune liniară conform relațiilor:

$$v = \frac{k}{\eta'} (P_e - P_B) \quad (\text{IV.237})$$

$$\frac{1}{t} = \frac{k'}{\eta'} (P_e - P_B) \quad (\text{IV.238})$$

unde: P_B — presiunea suplimentară necesară pentru distrugerea structurii; η' — viscozitatea plastică.

Mărimea P_B se obține prin extrapolarea porțiunii liniare a dependențelor $v = f(P_e)$, $\frac{1}{t} = f(P_e)$. Tensiunea deformatoare θ_B , care reprezintă forța ce acționează tangențial pe o unitate de suprafață, se va calcula cu formula:

$$\theta_B = \frac{P_B}{s} = \frac{P_B \pi r^2}{2\pi r l} = P_B \frac{r}{2l} \quad (\text{IV.239})$$

unde: r — raza capilarei; l — lungimea ei.

Utilizând manometrul cu apă și măsurând presiunea exterioară P_e în cm (h) H_2O , în Pa $\left(\frac{N}{m^2}\right)$ se va calcula cu formula: $P_e = 98,0665 h$ (Pa). Prin diferențierea ecuațiilor (IV.237), (IV.238), obținem:

$$dv = \frac{k}{\eta'} dP_e \quad (\text{IV.240})$$

și

$$d\left(\frac{1}{t}\right) = \frac{k'}{\eta'} dP_e \quad (\text{IV.241})$$

de unde

$$\eta' = k \frac{dP_e}{dv} \quad (\text{IV.242})$$

$$\eta' = k' \frac{dP_e}{d\left(\frac{1}{t}\right)} \quad (\text{IV.243})$$

Deci viscozitatea η' se determină din panta porțiunii liniare a curbei $\frac{1}{t} = f(P_e)$ cu formula

$$\eta' = k' \operatorname{ctg} \alpha \quad (\text{IV.244})$$

Pentru determinarea constantei k' , în viscozimetrul Ubbelohde se introduce un lichid newtonian (apa) și se măsoară timpul de curgere a lichidului cuprins între două repere la diferite presiuni. Se trasează dreapta $\frac{1}{t} = f(P_e)$ și, cunoscând viscozitatea lichidului etalon η_0 , din panta dreptei se determină coeficientul k' :

$$k' = \frac{\eta_0}{\operatorname{ctg} \alpha_0} \quad (\text{IV.245})$$

Combinând formulele (IV.244) și (IV.245), obținem formula de calcul a viscozității plastice η' , care reprezintă viscozitatea plastică minimă:

$$\eta' = \eta_0 \frac{\operatorname{ctg} \alpha}{\operatorname{ctg} \alpha_0} \quad (\text{IV.246})$$

Viscozitatea dinamică a apei η_0 la 20°C are valoarea $1,005 \times 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$, iar la 25°C— $0,893 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$.

Lucrarea 26

Verificarea aplicabilității formulei lui Einstein

Scopul lucrării: verificarea aplicabilității formulei lui Einstein la sisteme disperse; determinarea coeficientului α , a viscozității dinamice și caracteristice.

Utilajul, materialele și reactivii: viscozimetrul Ostwald, termostaț, cronometru, flacoane, pipete, latex de polistiren sau soluție coloidală recomandată de profesor.

Cu viscozimetrul Ostwald se determină viscozitatea dinamică η a soluțiilor coloidale de diferite concentrații, preparate prin diluare din soluția inițială cu fracția de volum a fazei disperse φ . Se determină, de asemenea, și viscozitatea mediului de dispersie η_0 . Utilizând formula generală a lui Einstein:

$$\eta = \eta_0(1 + \alpha\varphi) \quad (\text{IV.247})$$

unde α este coeficientul care depinde de forma particulei fazei disperse, se determină experimental valoarea coeficientului

$$\alpha = \frac{\tau_1 - \tau_0}{\tau_0 \varphi} \quad (\text{IV.248})$$

și se trasează graficul $\alpha = f(\varphi)$. Prin extrapolarea drepte pe axa ordonatelor, se obține viscozitatea intrinsecă (caracteristică) $[\eta]$.

Datele obținute se introduc în tabel:

Fracția de volum a fazei disperse, φ	Timpul de scurgere a lichidului prin tubul capilar al viscozimetrului, s	$\frac{\eta, \text{N} \cdot \text{s}}{\text{m}^2}$	α	$[\eta]$
--	--	--	----------	----------

Dacă soluțiile coloidale cercetate se supun legii lui Einstein, atunci coeficientul α este o mărime constantă pentru valori mici ale lui φ , fiind egal cu viscozitatea intrinsecă $\alpha = [\eta]$. Pentru particule sferice $\alpha = 2,5$. La creșterea fracției de volum a fazei disperse și în cazul particulelor anizodiametrice, $\alpha > 2,5$, iar viscozitatea sistemului este mai mare decât cea prevăzută de ecuația lui Einstein. Atunci când la suprafața particulelor fazei disperse se formează straturi de solvatare, de adsorbție sau SDE, se produce o creștere suplimentară a viscozității, ca rezultat al măririi fracției de volum a fazei disperse.

În baza datelor obținute se trag concluzii, se explică cauzele anomaliei viscozității.

Lucrarea 27

Studierea viscozității unui lichid structurat prin metoda viscozimetriei capilare

Scopul lucrării: trasarea curbelor de scurgere a unui lichid newtonian și a unui lichid structurat la diferite presiuni aplicate din exterior; determinarea după Bingham a viscozității plastice minime și a tensiunii deformatoare ale lichidului structurat.

Utilajul, materialele și reactivii: viscozimetru Ubbelohde, instalație pentru crearea presiunii exterioare, cronometru, flacoane, pipete, soluții de gelatină 1%; 0,5%, apă distilată.

Modul de lucru și interpretarea datelor

În viscozimetrul Ubbelohde se toarnă întâi apă, apoi soluțiile studiate și se determină timpurile de scurgere a lichidelor prin capilară t_0 și respectiv t , la diferite valori ale presiunii exterioare P_e . Se trasează graficele $\frac{1}{t_0} = f(P_e)$ și $\frac{1}{t} = f(P_e)$ pentru apă și soluțiile de gelatină de diferite concentrații, după care cu formula (IV.246) se determină viscozitatea plastică minimă pentru soluțiile de gelatină. Din graficele $\frac{1}{t} = f(P_e)$ se determină mărimea presiunii deformatoare P_B , iar cu formula (IV.239) se calculează tensiunea deformatoare θ_B pentru soluțiile de gelatină de diverse concentrații.

Datele obținute se introduc într-un tabel de forma:

Apa			Concentrațiile soluțiilor de gelatină, %											
			1						0,5					
			P_e	t	$1/t$	η'	P_B	θ_B	P_e	t	$1/t$	η'	P_B	θ_B
P_e , Pa	t , s	$\frac{1}{t}$, s ⁻¹	Pa	s	s ⁻¹	Pa·s	Pa	Pa	Pa	s	s ⁻¹	Pa·s	Pa	Pa

Se trag concluzii.

ANEXA

Tabelul 1. Tensiunea superficială a apei la diferite temperaturi

t , °C	$\sigma \cdot 10^3$, J/m ²	t , °C	$\sigma \cdot 10^3$, J/m ²	t , °C	$\sigma \cdot 10^3$, J/m ²	t , °C	$\sigma \cdot 10^3$, J/m ²
10	74,22	17	73,19	24	72,13	35	70,38
11	74,07	18	73,05	25	71,97	40	69,56
12	73,93	19	72,90	26	71,82	45	68,74
13	73,78	20	72,75	27	71,66	50	67,91
14	73,64	21	72,59	28	71,50	55	67,05
15	73,49	22	72,44	29	71,35	60	66,18
16	73,34	23	72,28	30	71,18	70	64,42

Tabelul 2. Densitățile substanțelor frecvent utilizate ca faze disperse

Substanța	Densitatea $\rho \cdot 10^{-3}$, kg/m ³
Sulfat de bariu	4,50
Carbonat de bariu	7,20
Argilă (pură)	3,86
Gelatină	1,34
Colofoniu	1,08
Caolin	2,20—2,60
Sticlă de cuarț	2,12
Magnezit	3,00
Cretă	2,40

Tabelul 3. Proprietățile fizico-chimice ale unor lichide organice frecvent utilizate

Substanța	Masa moleculară	Densitatea (20°C) $\rho \cdot 10^{-3}$, kg/m ³	$\sigma \cdot 10^3$, J/m ² , la diferite temperaturi t , °C			
			20	30	40	50
Etanol	46,07	0,789	22,4	21,6	20,7	19,9
Propanol-1	60,10	0,804	23,7	22,9	22,2	21,4
Propanol-2	60,10	0,785	21,3	20,5	19,7	19,0
Butanol-1	74,12	0,810	25,4	24,5	23,6	22,7
Pentanol-1	88,15	0,814	25,8	24,9	24,0	23,2
Pentanol-2	88,15	0,810	24,0	23,0	22,0	21,0
Hexanol-1	102,18	0,819	26,2	25,4	24,6	23,8
Hexenă	86,18	0,659	18,4	17,4	16,3	15,3
Toluen	92,14	0,867	28,5	27,3	26,1	24,9
Cloroform	119,38	1,498	27,3	26,0	24,7	23,4
		(15°C)				
Tetraclorură de carbon	153,82	1,595	27,0	25,8	24,6	23,4
Acid acetic	60,05	1,049	27,6	26,6	25,6	24,6
Acetonă	58,08	0,791	24,0	22,9	21,8	20,7

Tabelul 4. Parametrii energetici ai stratului superficial al unor lichide la temperatura de 298 K

Substanța	$\varepsilon \cdot 10^3$, J/m ²	$\sigma \cdot 10^3$, J/m ²	$q_s \cdot 10^3$, J/m ²
Hexan	49,5	18,41	31,09
Octan	48,4	21,78	26,62
Etanol	46,4	22,03	24,37
Octanol-1	50,8	27,53	23,27
Acid acetic	55,9	27,79	28,11
Acid butiric	54,5	26,74	27,74
Etilamină	48,1	20,40	27,70
Propilamină	50,4	22,40	28,00
Apă	118,1	71,95	46,15
Mercur	542,0	473,50	68,50

Tabelul 5. Concentrația critică de micelare a agenților activi de suprafață în soluții apoase

AAS	Formula	CCM, mol/l.
<i>Agenți tensioactivi anionici</i>		
Decanoat de sodiu	$C_9H_{19}COONa$	$9,4 \cdot 10^{-2}$
Dodecanoat de sodiu	$C_{11}H_{23}COONa$	$2,5 \cdot 10^{-2}$
Miristat de sodiu	$C_{13}H_{27}COONa$	$6,9 \cdot 10^{-3}$
Oleat de sodiu	$C_{17}H_{33}COONa$	$1,1 \cdot 10^{-3}$
Dodecilsulfat de sodiu	$C_{12}H_{25}SO_4Na$	$8,1 \cdot 10^{-3}$
Tetradecilsulfat de sodiu	$C_{14}H_{29}SO_4Na$	$2,1 \cdot 10^{-3}$
Dodecilsulfonat de sodiu	$C_{12}H_{25}SO_3Na$	$9,8 \cdot 10^{-3}$
n-Dodecilbenzensulfonat de sodiu	$C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
<i>Agenți tensioactivi cationici</i>		
Clorură de dodecilamoniu	$C_{12}H_{25}NH_3^+Cl^-$	$1,5 \cdot 10^{-2}$
Clorură de tetradecilamoniu	$C_{14}H_{29}NH_3^+Cl^-$	$2,8 \cdot 10^{-3}$
Clorură de dodecilmetilamoniu	$C_{12}H_{25}CH_3NH_2^+Cl^-$	$1,5 \cdot 10^{-2}$
Clorură de dodecildimetilamoniu	$C_{12}H_{25}(CH_3)_2NH^+Cl^-$	$1,6 \cdot 10^{-2}$
Clorură de dodeciltrimetilamoniu	$C_{12}H_{25}(CH_3)_3N^+Cl^-$	$2,0 \cdot 10^{-2}$
Clorură de dodecilpiridiniu	$C_{12}H_{25}NC_5H_5^+Cl^-$	$1,5 \cdot 10^{-2}$
<i>Agenți tensioactivi neionogeni</i>		
Esterul dodecilic al tetraetilenglicolului	$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_4H$	$4,0 \cdot 10^{-5}$
Esterul dodecilic al hexaetilenglicolului	$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_6H$	$8,7 \cdot 10^{-5}$
Esterul dodecilic al octaetilenglicolului	$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_8H$	$8,3 \cdot 10^{-5}$
Esterul dodecilic al dodecaetilenglicolului	$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{12}H$	$1,4 \cdot 10^{-4}$

Tabelul 6. Numărul de agregare și masa micelară a AAS în soluții apoase

AAS	Masa micelară	Num. de agreg.	Metoda de determinare
Decilsulfat de sodiu	13000	50	Metoda conductometrică
Dodecilsulfat de sodiu	17800	62	Metoda conductometrică
	23200	80	Prin măsurarea tensiunii superficiale
Dodecilsulfonat de sodiu	25600	89	Metoda conductometrică
	24700	54	Prin măsurarea tensiunii superficiale
Laurat de potasiu	11900	50	Metoda conductometrică
n-Dodecilbenzensulfonat de sodiu	8200	24	Metoda conductometrică
Clorură de dodecilamoniu	12300	55	Metoda conductometrică
Clorură de dodeciltrimetilamoniu	18600	64	Metoda conductometrică
Esterul dodecilic al nonaetiletilenglicolului	38500	63	Metoda conductometrică
Esterul dodecilic al dodecaetilenglicolului	32000	45	Metoda conductometrică

BIBLIOGRAFIE

1. *Chișu E.* Chimie coloidală. București, 1969.
2. *Tilenschi S.* Chimie coloidală. București, 1964.
3. *Erdey-Crüz Tibor, Schay Géza.* Chimia fizică teoretică. București, 1957. Vol. 1.
4. *Erdey-Crüz Tibor, Schay Géza.* Chimie fizică teoretică. București, 1958. Vol. 2.
5. *Mândru Ilie, Ceacăreanu Dumitru M.* Chimia coloizilor și suprafețelor. Metode experimentale. București, 1976.
6. *Fridrihsberg D. A.* Kurs kolloidnoi himii. Izd. 2-oe. L., 1984.
7. *Sciukin E. D., Perlov A. V., Amelina E. A.* Kolloidnaia himia. M., 1982.
8. *Voiutski S. S.* Kurs kolloidnoi himii. Izd. 2-oe. M., 1975.
9. *Frolov Iu. G.* Kurs kolloidnoi himii. M., 1982.
10. *Șeludko A. D.* Kolloidnaia himia. Izd. 2-oe. M., 1984.
11. *Carmen Sabău.* Schimbul ionic. Teoria și aplicațiile sale în chimia analitică. București, 1967.
12. Laboratornăe raboti i zadaci po kolloidnoi himii / Pod red. Iu. G. Frolova, A. S. Grodskogo M., 1986.
13. Praktikum po kolloidnoi himii i elektronnoi mikroskopii / Pod red. S. S. Voiutskogo, R. M. Panici. M., 1974.
14. *Putilova I. N.* Rukovodstvo k prakticeskim zaneatiam po kolloidnoi himii. Izd. 4-oe. M., 1961.
15. *Grigorov O. N., Karpova I. F., Kozmina Z. P., Tihomolova K. P., Fridrihsberg D. A., Cernoberejski Iu. M.* Rukovodstvo k prakticeskim rabotam po kolloidnoi himii. Izd. 2-oe. M; L., 1964.
16. Lucrări practice de chimie fizică./Sub red. A. Dorabialska. București, 1958.
17. *Hurduc N., Odochian L.* Fizico-chimia stării coloidale și macromoleculare. Lucrări practice. Iași, 1977.
18. Praktikum po kolloidnoi himii / Pod red. I. S. Lavrova. M., 1983.
19. *Aivazov B. V.* Praktikum po himii poverhnostnâh iavlenii i adsorbții. M., 1973.
20. *Mejennâi Ia. F.* Laboratornâi praktikum po fiziceskoi i kolloidnoi himii. M., 1959.
21. Praktikum po fiziceskoi himii / Pod red. I. V. Kudreașova. Izd. 4-oe. M., 1986.
22. Prakticeskie raboti po fiziceskoi himii. C. IV. /Pod red. Ia. I. Gherasimova. M., 1962.
23. *Malahova A. Ia.* Praktikum po fiziceskoi i kolloidnoi himii. Mensk. 1974.
24. *Poltorak O. M.* Termodinamika v fiziceskoi himii. M., 1991.

INTERPRETAREA DATELOR EXPERIMENTALE

1.1. Erori în măsurătorile fizico-chimice

Lucrările practice de chimie fizică au ca scop obținerea valorilor numerice ale unor mărimi fizico-chimice. Aceste valori se pot obține prin determinări experimentale directe sau prin calcule.

Din cauza limitării preciziei aparatelor de măsură și a metodelor utilizate, precum și din alte cauze care intervin în procesul de măsurare, nu se poate niciodată măsura exact valoarea reală a unei mărimi. Diferența dintre valoarea măsurată și valoarea adevărată a mărimii se numește eroare de măsurare. Tipul de eroare depinde de cauzele care au generat-o.

1. Tipuri de erori. Măsurarea mărimilor fizice conține întotdeauna o sumă de erori. Aceste erori pot fi împărțite în două clase:

- a) erori constante sau sistematice;
- b) erori întâmplătoare sau accidentale.

Erorile din prima clasă au ca sursă folosirea scalelor gradate imperfecte sau neaplicarea unui anumit factor de corecție, de exemplu, când se neglijează anumite corecții în cântăriri exacte. Din această cauză experimentatorul trebuie să cunoască cauzele erorilor sistematice și să le îndepărteze sau, cel puțin, să facă o corecție empirică pentru a elimina efectul lor. Erorile constante pot fi deosebit de serioase, dacă nu se ține cont de ele, întrucât se repetă în toate măsurătorile oricât de numeroase ar fi. Obișnuit, aceste erori pot fi detectate, dacă se folosesc două sau mai multe procedee experimentale.

Erorile accidentale produc fluctuații în măsurători repetate, efectuate aparent în aceleași condiții. Aceste erori se datoresc unor factori perturbatori care scapă controlului experimentatorului. Valoarea erorii accidentale dintr-o singură observație nu poate fi presupusă, însă media erorilor accidentale într-o serie mare de observații este aproximativ zero.

Presupunem o cantitate oarecare care urmează să fie măsurată a cărei valoare reală s-o notăm cu μ . În general, măsurătoarea se repetă de n ori, obținându-se:

$$x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n$$

valori pentru aceeași cantitate. Dacă notăm eroarea constantă cu b și eroarea accidentală pentru diferite măsurători cu e_1, e_2, \dots, e_i , atunci:

$$x_1 = \mu + b + e_1$$

$$x_2 = \mu + b + e_2$$

$$\dots$$

$$x_i = \mu + b + e_i$$

$$\dots$$

$$x_n = \mu + b + e_n$$

Adunând cele n ecuații și împărțind prin n , obținem:

$$\frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} = \frac{n\mu}{n} + \frac{nb}{n} + \frac{\sum_{i=1}^n e_i}{n}$$

adică

$$\bar{x} = \mu + b + \bar{e}$$

în care

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad \text{și} \quad \bar{e} = \frac{\sum_{i=1}^n e_i}{n}$$

\bar{x} și \bar{e} fiind mediile aritmetice ale măsurătorilor și, respectiv, erorilor accidentale. Acum este necesar să facem distincție între exactitate și precizie.

2. Exactitate și precizie. Exactitatea unei măsurători sau observații se măsoară prin abaterea observației de la valoarea reală, adică prin:

$$x_i - \mu = b + e_i$$

pentru o observație i oarecare. Precizia unei măsurători, pe de altă parte, se află prin valoarea cu care se abate măsurătoarea de la media tuturor observațiilor, adică prin

$$x_i - \bar{x} = e_i - \bar{e} \approx e_i$$

deoarece, după cum s-a remarcat mai sus, $\bar{e} \approx 0$. Astfel o măsurătoare de înaltă precizie implică o mare exactitate numai când eroarea sistematică este neglijabilă, adică când $b=0$. Evident o mare exactitate implică întotdeauna o mare precizie. De aceea o măsurătoare precisă nu este în mod necesar o măsurătoare exactă, însă o măsurătoare exactă trebuie să fie în același timp și precisă.

3. Metode de evaluare a erorilor. Metodele statistice sunt cele mai adecvate pentru a evalua precizia rezultatelor experimentale. Când se examinează un număr mare de măsurători reproduse, se vede că ele se plasează în jurul mediei aritmetice a seriei de măsurători cu densitatea cea mai mare în jurul mediei propriu-zise, scăzând repede când valorile diferă mai mult. În multe situații distribuția măsurătorii este simetrică față de media calculată și este cunoscută ca o distribuție normală.

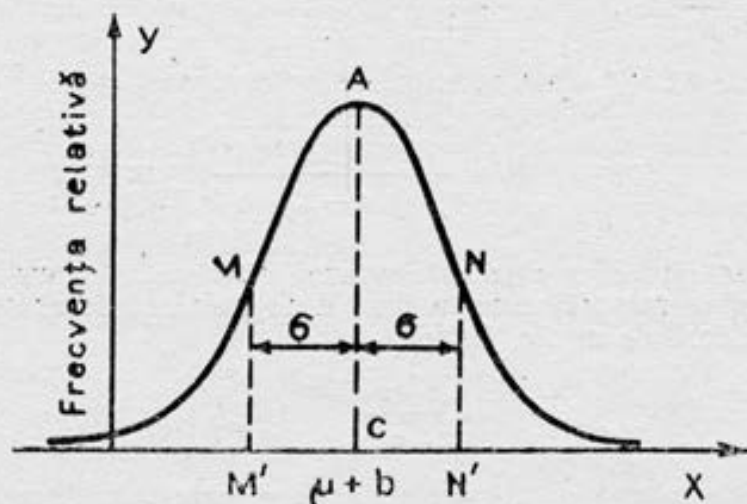


Fig. 1,a. Frecvența relativă a valorilor

Figura 1, a arată frecvența relativă a valorilor unei măsurători care este normal distribuită. C este centrul distribuției, adică valoarea aproximativă în jurul căreia se plasează toate măsurătorile. Pentru măsurători ale căror valori reale sunt μ și în care există o eroare constantă (simetrică) b , centrul distribuției este în $x = \mu + b$. Acest punct este numit medie de populație. Când eroarea constantă este îndepărtată din toate măsurătorile, media de populație coincide cu valoarea reală $x = \mu$. M și N sunt două puncte de inflexiune pe curba normală și sunt situate la $x = \mu - \sigma$ și $x = \mu + \sigma$, iar $\sigma = M'C = N'C$. σ^2 se numește varianța populației, iar σ devierea standard a populației. Evident σ măsoară lățimea distribuției, reprezentând distanța punctelor de inflexiune față de centrul distribuției.

Ecuația unei distribuții normale a cărei medie este μ și a cărei varianță este σ^2 este dată de:

$$y = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2}, \quad -\infty < x < +\infty$$

Cei doi parametri specifică complet distribuția. În acest caz se pune problema să evaluăm μ și σ^2 din n observații x_1, x_2, \dots, x_n .

Se poate arăta că pentru o distribuție normală media populației μ este evaluată cel mai bine prin media aritmetică a probei, adică prin:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

Varianța σ^2 poate fi evaluată foarte bine prin:

$$S^2(x) = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}$$

unde: $\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2$ — suma pătratelor abaterilor citirilor de la valoarea medie;

$n-1$ — numărul gradelor de libertate în seria de n citiri.

Pentru calcul este mai convenabil să se facă uz de identitatea:

$$\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 = \sum_{i=1}^n x_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^n x_i\right)^2}{n}$$

pentru a calcula $S^2(x)$. Astfel, abaterea standard se evaluează din:

$$S(x) = \sqrt{\frac{\sum x^2 - (\sum x)^2/n}{n-1}}$$

Dacă avem o măsurătoare x care este normal distribuită cu media μ și varianța σ^2 , putem exprima măsurătoarea în funcție de numărul de abateri standard u prin care aceasta diferă de medie. Astfel:

$$u = \frac{x - \mu}{\sigma}$$

în care u se numește abaterea normală standard corespunzătoare lui x . Se poate dovedi că variabila accidentală este normal distribuită cu media zero și varianța egală cu unitatea, după cum se arată în figura 2, a.

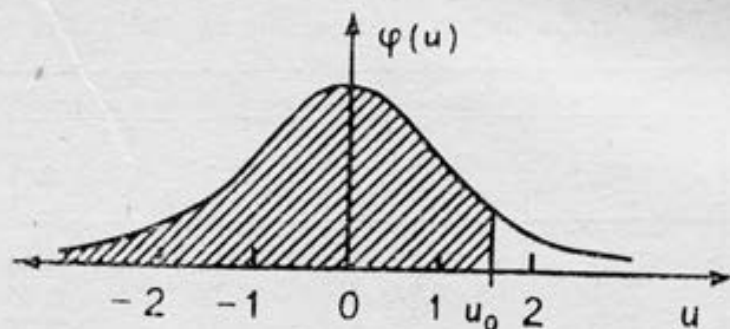


Fig. 2.a. Distribuția normală standard

Ecuția distribuției normale standard este dată de:

$$\phi(u) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-u^2/2}$$

în care $-\infty < u < +\infty$,

Suprafața din stânga ordonatei pentru $u=u_0$ este reprezentată prin

$$\Phi(u_0) = \int_{-\infty}^{u_0} \phi(u) du = \int_{-\infty}^{u_0} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-u^2/2} du$$

Valoarea lui $\Phi(u_0)$ dă posibilitatea ca u să fie mai mic sau, ceea ce este mai folositor, probabilitatea ca măsurătoarea x să fie mai mică sau egală cu $\mu + u_0\sigma$, adică egală cu valoarea medie plus abaterile standard u_0 . Valorile lui $\Phi(u)$ sunt prezentate în tabelul 1, a (se prezintă doar un mic extras).

Din simetria curbei normale și faptul că suprafața totală de sub curbă este egală cu unitatea, reiese că

$$\Phi(-u) = 1 - \Phi(u)$$

Când abaterea standard σ este exact cunoscută, putem folosi tabelul de mai sus, pentru a face următoarele afirmații:

$$\text{Prob } (-1,96 \leq u \leq +1,96) = \text{Prob}(\mu - 1,96 \sigma \leq x \leq \mu + 1,96 \sigma) = 0,95$$

adică în medie 95% din citiri trebuie să se afle în domeniul $\mu - 1,96\sigma$ și $\mu + 1,96\sigma$, sau numai 1 din 20 de citiri trebuie să rămână în afara acestor limite:

$$\text{Prob}(u > 1,64) = \text{Prob}(x > \mu + 1,64\sigma) = 1 - 0,95 = 0,05$$

Această afirmație înseamnă că în medie numai 1 citire din 20 întrece $\mu + 1,64\sigma$:

Tabelul 1.a. Valorile lui $\Phi(u)$ în funcție de numărul abaterii standard u

u	$\Phi(u)$
1,00	0,8413
1,28	0,9000
1,64	0,9500
1,96	0,9750
2,33	0,9900
2,58	0,9950
3,09	0,9990
3,29	0,9995

Tabelul 2,a. Puncte procentuale în distribuția t

Nr. de grade de libertate	Probabilitatea unei abateri mai mari ca t				
	0,005	0,01	0,025	0,05	0,1
1	63,66	31,82	12,71	6,31	3,08
3	5,84	4,54	3,18	2,35	1,64
5	4,03	3,36	2,57	2,01	1,48
10	3,17	2,76	2,23	1,81	1,37
20	2,85	2,53	2,09	1,72	1,52
120	2,62	2,36	1,98	1,66	1,29
	2,58	2,33	1,96	1,64	1,28

$\text{Prob. } (u < -3,09) = \text{Prob. } (x < \mu - 3,09\sigma) = 1 - 0,9990 = 0,001$. Aceasta înseamnă că în medie numai o citire din 100 trebuie să fie mai mică decât $\mu - 3,09\sigma$. În felul acesta pot fi detectate citirile eronate, verificând câte abateri standard se află în afara mediei. Deoarece numai o observație din 100 trebuie să întreacă $\mu + 3,09\sigma$ sau să fie mai mică decât $\mu - 3,09\sigma$, aceasta reprezintă un criteriu foarte folositor.

Însă ne interesează, obișnuit, media a n determinări și nu determinările individuale. Frecvent avem nevoie să cunoaștem cât de precis am determinat valoarea reală pe baza mediei aritmetice \bar{x} . Aceasta conduce la a considera distribuția mediei \bar{x} . Când citirile individuale ale lui x sunt normal distribuite cu valoarea medie μ și varianța σ , media aritmetică \bar{x} a n determinări este, de asemenea, normal distribuită în jurul aceleiași medii μ , însă cu varianța σ^2/n . Abaterea standard a mediei probei este, astfel, σ/\sqrt{n} . Pentru ca 95% din valori să se găsească pe media reală când abaterea standard σ este cunoscută, calculăm

$$\bar{x} \pm 1,96 \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$

Utilizând aceste limite, media reală μ se află în domeniul $\bar{x} \pm 1,96 \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$ pentru aproximativ 95 valori din 100. Asemănător 99% limite de precizie pentru μ sunt date de expresia

$$\bar{x} \pm 2,58 \frac{\sigma}{\sqrt{n}},$$

iar riscul ca media reală μ să se afle în afara acestor limite este de 1%.

4. Verificări bazate pe distribuția t . În practică rareori cunoaștem valoarea σ cu suficientă precizie pentru a utiliza abaterea normală μ . Problema care se pune în acest caz este ca, din observațiile:

$$x_1, x_2, \dots, x_n$$

în care n este un număr întreg, de obicei între 2 și 10, limitele să se găsească pe valoarea medie reală μ . Aceasta se poate face cu ajutorul așa-numitei distribuții t . Când se înlocuiește σ în $(\bar{x} - \mu) / \left[\frac{\sigma}{\sqrt{n}} \right]$ cu $S(x)$, expresia devine $(\bar{x} - \mu) / (S / \sqrt{n})$.

În cazul dat există o incertitudine în numitorul acestei expresii, deoarece S se bazează pe n observații, care conțin erori accidentale. Se poate arăta că $(\bar{x} - \mu) / (S / \sqrt{n})$ are o distribuție t cu $(n-1)$ grade de libertate, când citirile fac parte dintr-o distribuție normală. Diferite puncte procentuale pentru t au fost tabelate pentru diverse numere de grade de libertate. Un extras din datele tabelate pentru t este dat în tabelul 2, a.

Când avem n citiri:

$$x_1, x_2, \dots, x_n$$

care sunt normal distribuite, trebuie să calculăm media aritmetică:

$$\bar{x} = \frac{\sum x}{n}$$

și varianța probei:

$$S^2 = \frac{\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n}}{n-1}$$

și deci eroarea standard:

$$S(\bar{x}) = \sqrt{\frac{S^2}{n}}$$

Abaterea valorii medii a probei \bar{x} de la valoarea mediei reale μ este atunci exprimată în funcție de eroarea standard calculată $S(\bar{x})$, considerând un factor

t , care se bazează pe $(n-1)$ grade de libertate, de exemplu: $t_{n-1} = \frac{\bar{x} - \mu}{S(\bar{x})}$.

Tabelul de mai sus se poate folosi pentru a face următoarele afirmații: $\text{Prob}[t_5 = (\bar{x} - \mu)/S(\bar{x}) > 2,01] = 0,05$, când media se bazează pe 6 citiri, de exemplu:

$$P[\bar{x} > \mu + 2,01 S(\bar{x})] = 0,05$$

care înseamnă că valoarea medie a probei bazată pe 6 citiri va întrece media reală cu mai mult de 2,01 erori standard numai o dată din 20 de cazuri.

Putem calcula de asemenea 95% limite de precizie pentru media reală din:

$$\bar{x} \pm t_{n-1}(P=0,025) S(\bar{x})$$

sau 99% limite de precizie din:

$$\bar{x} \pm t_{n-1}(P=0,005) S(\bar{x})$$

Exemplu. Presupunem șase determinări ale unei oarecare cantități ale căror rezultate sunt: 4,71; 4,69; 4,73; 4,70; 4,68; 4,74.

Putem folosi asemenea date pentru a evalua valoarea reală a cantității măsurate împreună cu limitele de precizie, dacă presupunem că nu există nici o eroare sistematică. Vom utiliza datele de mai sus pentru a ilustra acest caz.

Deoarece evaluarea preciziei măsurătorilor se bazează pe variabilitatea relativă a măsurătorilor, îndepărtarea unei constante din toate măsurătorile în scopul simplificării relațiilor nu va afecta abaterea standard sau eroarea standard. Scădem 4,68 din toate măsurătorile, deși și 4,69 sau 4,70 ar fi tot așa de bine. Cele șase măsurători ale lui x se simplifică prin transformarea:

$$y = x - 4,68$$

la 0,03; 0,01; 0,05; 0,02; 0,00; 0,06:

$$n = 6$$

$$y = 0,17; \quad y = \frac{\sum y}{n} = \frac{0,17}{6} = 0,0283$$

$$\sum y^2 = 0,0075; \quad \frac{(\sum y)^2}{n} = \frac{(0,17)^2}{6} = \frac{0,0289}{6} = 0,004817$$

Varianța probei:

$$S^2(y) = \frac{\Sigma y^2 - (\Sigma y)^2/n}{n-1} = \frac{0,0075 - 0,004817}{5} = \frac{0,002683}{5} = 0,0005366 = S^2(x)$$

abaterea standard a unei singure citiri este:

$$S(x) = \sqrt{0,0005366} = 0,0232$$

Eroarea standard $S(\bar{x})$ este dată de:

$$S(\bar{x}) = \frac{S(x)}{\sqrt{n}} = \frac{0,0232}{\sqrt{6}} = \frac{0,0232}{2,449} = 0,00947$$

$$x = 4,68 + y = 4,68 + 0,283 = 4,7083$$

95% limite de precizie pentru valoarea medie reală sunt date de:

$$x \pm t_{n-1}(P=0,025)S(\bar{x})$$

de exemplu:

$$4,7083 \pm t_5(P=0,025) \cdot 0,00947 = 4,7083 \pm 2,57 \cdot 0,00947 = 4,7083 \pm \pm 0,0243 = 4,6840 \text{ și } 4,7326$$

Valoarea reală se evaluează ca fiind 4,708 cu o precizie de 95% în domeniul de valori 4,684 și 4,733.

Vom considera acum cazul când avem la dispoziție două serii de citiri pentru o oarecare cantitate. Numărul de citiri din fiecare serie nu trebuie să fie egal. Rezultatele le putem nota după cum urmează:

$$x_1, x_2, \dots, x_m$$

$$y_1, y_2, \dots, y_n$$

în care avem n citiri în prima serie și m citiri în cea de a doua. Rezultatele le putem obține măsurând aceeași cantitate prin două metode diferite. În acest caz apar două întrebări, la care trebuie să se dea răspuns.

a) Eroarea este aceeași în ambele serii de date?

b) Cele două serii de date au aceeași valoare medie?

În primul rând, se calculează valoarea medie și varianța pentru ambele serii separat, astfel pentru prima serie:

$$\bar{x} = \frac{\Sigma x}{m}; S^2(x) = \frac{\Sigma x^2 - (\Sigma x)^2/m}{m-1}$$

a doua serie:

$$\bar{y} = \frac{\Sigma y}{n}; S^2(y) = \frac{\Sigma y^2 - (\Sigma y)^2/n}{n-1}$$

Pentru a verifica dacă erorile sunt aceleași pentru ambele serii de date, considerăm raportul dintre varianța mai mare și cea mai mică. Raportul

$\frac{S_{\max}^2}{S_{\min}^2}$ prezintă o distribuție F cu v_1 și v_2 grade de libertate. Scriem:

$$F_{v_1, v_2} = \frac{S_{\max}^2}{S_{\min}^2}$$

unde $V_{1(2)}$ — numărul de grade de libertate pentru $S_{\max(\min)}^2$.

Tabelul 3,a. Valorile critice ale distribuției F bazate pe un grad de probabilitate de 5%

V_2/V_1	F_{V_1, V_2}						
	1	2	3	4	5	6	10
1	648	800	864	900	922	937	969
2	38,5	39,0	39,2	39,2	39,3	39,3	39,4
3	17,4	16,0	15,4	15,1	14,9	14,7	14,4
4	12,2	10,7	9,68	9,60	9,36	9,20	8,84
5	10,0	8,43	7,76	7,39	7,15	6,98	6,62
6	8,81	7,26	6,60	6,23	5,99	5,82	5,46

În tabelul 3, a se dau câteva valori critice pentru F . Când raportul F calculat întrece valoarea totală corespunzătoare, putem presupune că cele două variante sunt mult diferite pentru gradul de probabilitate de 5%. Vom face comparația numai în cazul când cele două serii de date au aceeași precizie, adică când raportul F calculat nu este semnificativ. În acest scop avem două evaluări independente ale aceleiași variante σ^2 : $S^2(x)$ pentru $m-1$ grade de libertate și $S^2(y)$ pentru $n-1$ grade de libertate. Cele două evaluări ale varianței pot fi combinate, pentru a obține una singură, și anume:

$$S^2 = \frac{(m-1)S^2(x) + (n-1)S^2(y)}{m+n-2} = \frac{\sum x^2 - (\sum x)^2/m + \sum y^2 - (\sum y)^2/n}{m+n-2}$$

Eroarea standard a diferenței dintre cele două valori medii experimentale este dată de:

$$S(\bar{x} - \bar{y}) = \sqrt{S^2 \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{n} \right)}$$

Dacă valoarea calculată a lui $t_{m+n-2}(P=0,025)$ întrece valoarea tabelată, înseamnă că cele două medii sunt diferite la un grad de probabilitate de 5%. Mai jos se dă un exemplu pentru a ilustra succesiunea calculului matematic.

Exemplu. O oarecare cantitate a fost determinată prin două metode diferite. Rezultatele sunt prezentate mai jos:

metoda 1: 30,01; 30,00; 30,03; 30,04; 30,01; 30,03

metoda 2: 30,07; 30,04; 30,06; 30,05; 30,08

Pentru a simplifica calculul, vom scădea 30 din toate citirile înainte de a începe calculul. Transformările sunt:

$$u = x - 30,00$$

$$v = y - 30,00$$

Metoda 1:

$$m=6; \sum (u - \bar{u})^2 = \sum u^2 - \frac{(\sum u)^2}{m}$$

$$\sum u = 0,12$$

$$\bar{u} = 0,02$$

$$\sum u^2 = 0,0036$$

$$\frac{(\sum u)^2}{m} = \frac{(0,12)^2}{6} = 0,0024$$

$$\sum (u - \bar{u})^2 = 0,0036 - 0,0024 = 0,0012$$

$$S^2(u) = \frac{0,0012}{6-1} = 0,00024 = S^2(x)$$

Metoda 2:

$$n=5$$

$$\Sigma y = 0,30$$

$$v = 0,06$$

$$\Sigma v^2 = 0,0190$$

$$\frac{(\Sigma v)^2}{n} = \frac{(0,30)^2}{5} = 0,0180$$

$$\Sigma (v - \bar{v})^2 = \Sigma v^2 - \frac{(\Sigma v)^2}{n} =$$

$$= 0,0190 - 0,0180 = 0,0010$$

$$S^2(v) = \frac{0,0010}{5-1} = 0,00025 = S^2(y)$$

Se obține o valoare mai mare pentru varianță, întrucât metoda a doua se bazează pe patru grade de libertate. De aceea $S^2(y)$ se împarte la $S^2(x)$ și se obține raportul:

$$F_{4,5} = \frac{S^2(y)}{S^2(x)} = \frac{0,00025}{0,00024} = 1,04$$

Deoarece $F_{4,5}$ este mai mic decât $F_{4,5}(P=0,05)=7,39$, nu există nici o dovadă că cele două metode prezintă precizii diferite. Valoarea combinată a varianței:

$$S^2 = \frac{0,0012 + 0,0010}{6+5-2} = \frac{0,0022}{9} = 0,0002444$$

Eroarea standard a diferenței dintre valorile medii ale celor două metode este dată de:

$$S(\bar{x} - \bar{y}) = \sqrt{\left[S^2 \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{n} \right) \right]} = \sqrt{\left[0,0002444 \left(\frac{1}{6} + \frac{1}{5} \right) \right]} = \sqrt{0,000089628}$$

Pentru a verifica importanța diferenței dintre x și y , calculăm:

$$t_{m+n-2} = \left| \frac{\bar{x} - \bar{y}}{S(\bar{x} - \bar{y})} \right|; t_9 = \frac{0,040}{0,00947} = 4,22 >$$

$$t_{6+5-2} = \left| \frac{30,02 - 30,06}{0,00947} \right|; > t_9(P=0,025) = 2,26$$

Deoarece t_9 întrece valoarea tabelată a lui $t_9(P=0,025)=2,26$, \bar{x} și \bar{y} sunt mult diferite.

Valoarea medie în metoda 2 este cu 0,040 mai mare decât în metoda 1 în limitele de precizie de 95%:

$$0,040 \pm t_9(P=0,025) S(\bar{x} - \bar{y}) = 0,040 \pm 2,26 \times$$

$$\times 0,00947 = 0,040 \pm 0,021 = 0,019 \text{ și } 0,061$$

5. Transformarea liniară. În multe lucrări se observă existența unei variabile y la n valori diferite ale unei variabile independente x . Cele n perechi de citiri pot fi notate în felul următor:

$$(x_1, y_1), (x_2, y_2), \dots, (x_i, y_i), \dots, (x_n, y_n)$$

Adesea este necesar să obținem o relație dintre x și y , când ea există. În primul rând, trebuie întotdeauna să se reprezinte cele n puncte pe un grafic. Din grafic în general se poate vedea dacă cele două variabile sunt corelate sau nu, și când sunt corelate, dacă relația este liniară sau nu. Când relația dintre x și y nu este liniară, relația dintre limita erorilor experimentale frecvent se reprezintă printr-un polinom de forma:

$$y = a_0 + a_1x + a_2x^2 + \dots + a_px^p$$

în care p este un număr întreg mic. Dacă folosim relația

$$a_0 + a_1 x_i + a_2 x_i^2 + \dots + a_p x_i^p$$

pentru a presupune y_i , eroarea va fi:

$$y_i - (a_0 + a_1 x_i + a_2 x_i^2 + \dots + a_p x_i^p) = e_i$$

Constantele a_0, a_1, \dots, a_p din polinomul de gradul p sunt alese în așa fel încât suma pătratelor diferențelor să fie minimă:

$$S = \sum_{i=1}^n e_i^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - a_0 - a_1 x_i - a_2 x_i^2 - \dots - a_p x_i^p)^2$$

Când S este minim:

$$\frac{\partial S}{\partial a_0} = 0, \quad \frac{\partial S}{\partial a_1} = 0, \quad \dots, \quad \frac{\partial S}{\partial a_p} = 0$$

Aceste $(p+1)$ ecuații cu $(p+1)$ necunoscute pot fi rezolvate ca un set de ecuații liniare simultane pentru a obține valorile:

$$a_0, a_1, \dots, a_p.$$

Metoda de evaluare de mai sus reprezintă un caz al metodei celor mai mici pătrate.

Metoda de mai sus va fi exemplificată pentru cazul simplu când x și y sunt corelați liniar prin ecuația:

$$y = a_0 + a_1 x$$

În acest caz

$$S = \sum_{i=1}^n (y_i - a_0 - a_1 x_i)^2$$

$$\frac{\partial S}{\partial a_0} = \sum_{i=1}^n -2(y_i - a_0 - a_1 x_i)$$

și

$$\frac{\partial S}{\partial a_1} = \sum_{i=1}^n -2x_i(y_i - a_0 - a_1 x_i)$$

Egalând fiecare derivată cu zero, împărțind ambele părți cu -2 și sistematizând, obținem:

$$na_0 + \sum_{i=1}^n x_i a_1 = \sum_{i=1}^n y_i$$

$$\sum_{i=1}^n x_i a_0 + \sum_{i=1}^n x_i^2 a_1 = \sum_{i=1}^n x_i y_i$$

Din date este necesar să se calculeze:

$$\sum_{i=1}^n x_i, \quad \sum_{i=1}^n y_i, \quad \sum_{i=1}^n x_i^2, \quad \sum_{i=1}^n x_i y_i$$

Aceste valori se introduc în cele două ecuații și se determină a_0 și a_1 . Soluțiile acestor ecuații pot fi exprimate sub forma:

$$a_1 = \frac{\sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i / n}{\sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2 / n}$$

și $a_0 = \bar{y} - a_1 \bar{x}$

Valorile lui a_0 și a_1 se introduc în ecuația $y = a_0 + a_1 x$ pentru a obține dreapta cea mai probabilă pentru evaluarea lui y în funcție de x .

Această ecuație este cunoscută ca ecuația de regresie liniară a lui y din x . Valoarea a_1 se referă la coeficientul de regresie liniară a lui y din x și este calculabil ca panta dreptei; aceasta măsoară variația valorii y pe unitatea de variație a lui x .

Când cele x măsurători sunt fără erori și ordonatele y sunt normal distribuite în jurul dreptei cu variația egală cu σ^2 , pentru fiecare valoare a lui x se poate evalua σ^2 cu relația:

$$S^2 = \frac{\left(\sum y^2 - \frac{(\sum y)^2}{n} \right) - \frac{[\sum xy - (\sum x \sum y) / n]^2}{\sum x^2 - (\sum x)^2 / n}}{n-2}$$

Folosind S^2 , putem corela 95% limite de precizie cu gradientul evaluat a_1 , calculând:

$$a_1 \pm t_{n-2}(P=0,025) \sqrt{\frac{S^2}{\sum x^2 - (\sum x)^2 / n}}$$

unde: a_0 reprezintă intersecția dreptei cu axa x . 95% limite de precizie pot fi corelate cu a_0 calculând:

$$a_0 \pm t_{n-2}(P=0,025) \sqrt{\left[S^2 \left(\frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{\sum x^2 - (\sum x)^2 / n} \right) \right]}$$

În scopul evaluării lui y pentru o oarecare valoare x_0 , de exemplu x , putem utiliza dreapta cea mai probabilă: înlocuind $x = x_0$ în ecuația $y = a_0 + a_1 x$, obținem $y = a_0 + a_1 x_0$. Cele 95% limite de precizie se obțin pe baza acestei evaluări din:

$$(a_0 + a_1 x_0) \pm t_{n-2}(P=0,025) \sqrt{\left[S^2 \left(\frac{1}{n} + \frac{(x_0 - \bar{x})^2}{\sum x^2 - (\sum x)^2 / n} \right) \right]}$$

Vom ilustra cele relatate până acum cu ajutorul unui exemplu. Folosind cinci perechi de citiri pentru care trebuie să evaluăm o ecuație liniară ce corelează cele două valori x și y , respectiv y în funcție de x :

x	0,04	-0,36	0,41	0,42	0,44
y	117	96	90	88	86

În primul rând, se reprezintă grafic datele pentru a vedea care este tipul de relație dintre x și y , după cum se arată în figura 3,a.

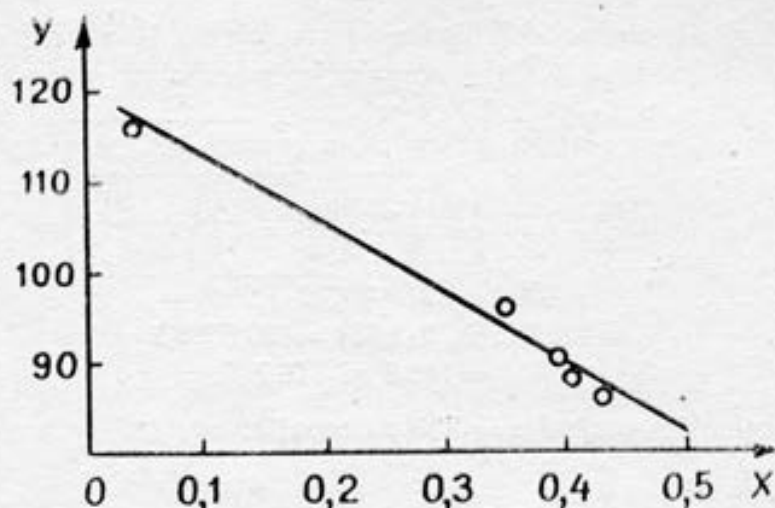


Fig. 3,a. Scăderea liniară a lui y în funcție de x

Relația dintre x și y este aproximativ liniară. Pentru a evalua ecuația $y = a_0 + a_1x$, considerăm:

$$n=5; \Sigma x=1,67; \Sigma y=477$$

$$\Sigma x^2=0,06693; \Sigma xy=150,318$$

$$\frac{(\Sigma x)^2}{n}=0,55778; \quad \frac{\Sigma x \Sigma y}{n}=159,318$$

$$\Sigma x^2 - \frac{(\Sigma x)^2}{n}=0,11152; \quad \Sigma xy - \frac{\Sigma x \Sigma y}{n}=-8,378$$

$$\Sigma y^2=46145$$

$$\frac{(\Sigma y)^2}{n}=45505,8; \quad \Sigma y^2 - \frac{(\Sigma y)^2}{n}=639,2$$

$$a_1 = \frac{\Sigma xy - \Sigma x \Sigma y / n}{\Sigma x^2 - (\Sigma x)^2 / n} = \frac{-8,378}{0,11152} = -75,16$$

și

$$a_0 = \bar{y} - a_1 \bar{x} = \frac{477}{5} - (-75,16) \frac{1,67}{5} = 95,4 + (75,16 \cdot 0,334) = 120,5$$

Astfel, dreapta cea mai adecvată pentru evaluarea lui y în funcție de x este dată de relația:

$$y = 120,5 - 75,16x$$

Varianța reziduală se calculează cu ajutorul relației:

$$S^2 = \left[\Sigma y^2 - \frac{(\Sigma y)^2}{n} - \frac{(\Sigma xy - \Sigma x \Sigma y / n)^2}{\Sigma x^2 - (\Sigma x)^2 / n} \right] / (n-2) = \left(639,2 - \frac{(-8,378)^2}{0,11152} \right) / 3 =$$

$$= (639,2 - 629,6) / 3 = \frac{9,6}{3} = 3,2$$

Pe baza gradientului evaluat, cu ajutorul relației de mai jos, sunt date 99% limite de precizie:

$$a_1 \pm t_{n-2}(P=0,025) \sqrt{\frac{S^2}{\Sigma x^2 - (\Sigma x)^2 / n}} = -75,16 \pm t_3(P=0,025) \sqrt{\frac{3,2}{0,11152}} =$$

$$= -75,16 \pm 3,18 \sqrt{28,6944} = -75,16 \pm (3,18 \cdot 5,36) =$$

$$= -75,16 \pm 17,04 = -92,2 \quad \text{și} \quad -58,1$$

Pe bază de valori inițiale a_0 , 99% limite de precizie sunt date de:

$$\begin{aligned} a_0 \pm t_3(P=0,025) \sqrt{\left[S^2 \left(\frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{\sum x^2 - (\sum x)^2/n} \right) \right]} &= \\ = 120,5 \pm 3,18 \sqrt{\left[3,2 \left(\frac{1}{5} + \frac{(0,334)^2}{0,11152} \right) \right]} &= \\ = 120,5 \pm 3,18 \cdot \sqrt{(3,2 \cdot 1,200)} &= \\ = 120,5 \pm (3,18 \cdot 1,96) = 120,5 \pm 6,2 &= \\ = 114,3 \text{ și } 126,7 \end{aligned}$$

Dacă vrem să calculăm y când $x=0,20$ cu ecuația:

$$y = 120,5 - 75,16x$$

$$y = 120,5 - (75,16 \cdot 0,20) = 105,4$$

Pe baza acestei valori, 95% limite de precizie sunt date de:

$$\begin{aligned} 105,4 \pm t_3(P=0,025) \sqrt{\left[S^2 \left(\frac{1}{n} + \frac{(x_0 - \bar{x})^2}{\sum x^2 - (\sum x)^2/n} \right) \right]} &= \\ = 105,4 \pm 3,18 \sqrt{\left[\left(3,2 \frac{1}{5} + \frac{0,20 - 0,334}{0,11152} \right) \right]} &= \\ = 105,4 \pm 3,18 \sqrt{(3,2 \cdot 0,3165)} &= \\ = 105,4 \pm 3,18 \sqrt{(1,0128)} = 105 \pm 3,20 &= \\ = 102,2 \text{ și } 108,6 \end{aligned}$$

6. Erori maxime. Frecvent, din cauza timpului limitat, în laboratorul de chimie fizică nu este posibil să se repete măsurătorile. În asemenea situații lipsa reproducerilor exclude estimarea preciziei cantităților determinate experimental. Totuși, cunoscând erorile maxime conținute în cantitățile măsurate direct cum ar fi cantitățile cântărite, volume, presiuni, temperaturi etc., erorile maxime pot fi calculate din rezultatele deduse cu ajutorul acestor valori.

O temperatură, citită vizual, pe un termometru gradat în zecimi de grad Celsius poate avea o eroare de, cel mult, $\pm 0,1^\circ\text{C}$, dacă neglijăm erorile constante. Pe o biuretă calibrată corect putem citi fiecare 0,1 ml, folosind o lentilă, cu o precizie de $\pm 0,02$ ml. În acest mod pot fi calculate erorile maxime pentru toate măsurătorile directe.

Cele mai multe rezultate experimentale care ne interesează se pot obține calculând o funcție oarecare a cantităților măsurate direct: x, y, z, \dots . Astfel, dacă notăm cantitatea determinată indirect cu u :

$$u = u(x, y, z, \dots)$$

De exemplu, greutatea moleculară M se obține din măsurători de presiune, volum, temperatură și greutate folosind formula

$$M = \frac{WRT}{pV}$$

în care R este constanta gazelor. Este necesară o metodă pentru evaluarea erorii maxime ΔM a lui M , când se cunosc erorile maxime ΔW , ΔT , $|\Delta p|$ și $|\Delta V|$.

Notând erorile maxime pozitive ale lui x, y, z, \dots cu $|\Delta x|, |\Delta y|, |\Delta z|, \dots$ și eroarea pozitivă maximă a lui u , care provine din aceste valori, prin $|\Delta u|$ și care se poate calcula din dezvoltarea în serie Taylor, neglijând termenii superiori în:

$$|\Delta x|, |\Delta y|, |\Delta z|, \dots$$

$$|\Delta u| \approx \left| \frac{\partial u}{\partial x} \right| |\Delta x| + \left| \frac{\partial u}{\partial y} \right| |\Delta y| + \left| \frac{\partial u}{\partial z} \right| |\Delta z| + \dots \quad (1)$$

Această aproximare este suficientă pentru erori care nu depășesc câteva unități de procent din valoarea măsurătorilor.

Suma sau diferența a două măsurători este foarte frecvent folosită; de exemplu, diferența a două temperaturi se utilizează pentru a determina creșterea temperaturii.

Generalizând:

$$u = x \pm y$$

$$\left| \frac{\partial u}{\partial x} \right| = 1$$

și:

$$\left| \frac{\partial u}{\partial y} \right| = |\pm 1| = 1$$

De aceea din ecuația (1):

$$|\Delta u| = |\Delta x| + |\Delta y|$$

Exemplu. Temperatura inițială $\theta_0 = 25^\circ \pm 0,1^\circ \text{C}$. Temperatura finală $\theta = 75^\circ \pm 0,1^\circ \text{C}$. Creșterea temperaturii $\theta - \theta_0 = 50^\circ \pm 0,2^\circ \text{C}$. Dacă $u = xyz$.

$$\frac{\partial u}{\partial x} = yz, \quad \frac{\partial u}{\partial y} = xz; \quad \frac{\partial u}{\partial z} = xy$$

$$|\Delta u| = |yz| |\Delta x| + |xz| |\Delta y| + |xy| |\Delta z|$$

care la împărțire prin $u = xyz$, se reduce la

$$\frac{|\Delta u|}{|u|} = \frac{|\Delta x|}{|x|} + \frac{|\Delta y|}{|y|} + \frac{|\Delta z|}{|z|}$$

Prin înmulțire cu 100 obținem relația dintre erorile procentuale și anume: Eroarea procentuală a unui produs = suma erorilor procentuale ale măsurătorilor individuale.

Exemplu. Într-o determinare calorimetrică, căldura de neutralizare se obține din procesul a trei cantități, și anume:

Căldura de neutralizare = cantitatea luată în lucru echivalentul total în apă \times creșterea de temperatură.

Dacă erorile procentuale ale celor trei cantități din partea dreaptă a ecuației de mai sus sunt 1; 2 și, respectiv, 4%, eroarea procentuală a căldurii de neutralizare este suma a celor trei procentaje, adică $\pm 8\%$.

Se dau următoarele rezultate importante în măsurătorile fizico-chimice: eroarea % a lui $x^n = n \cdot$ eroarea % a lui x

eroarea % a lui $\frac{x}{y} =$ suma erorilor % ale lui x și y

eroarea lui $\ln x = \frac{|\Delta x|}{|x|} =$ eroarea relativă a lui x

Exemplu. Pentru o reacție de ordinul unu:

$$kt = \ln \frac{a}{a-c}$$

Dacă, într-o lucrare, $a/(a-c) = 2$, erorile % ale lui a și $a-c$ sunt ambele 2% și $t = 10,0 \pm 0,1$ min; putem aplica rezultatele de mai sus pentru a determina eroarea maximă a constantei vitezei de reacție k :

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-c} = \frac{1}{10} \ln 2 = 0,0693.$$

Observând că k este câtul dintre $\ln[a/(a-c)]$ și t , putem aplica rezultatul de mai sus pentru eroarea procentuală a unui raport:

eroarea % a lui k = eroarea % a lui t + eroarea % a lui

$$\begin{aligned} \ln \frac{a}{a-c} &= \frac{|\Delta t|}{t} \cdot 100 + \frac{\text{eroarea } \ln[a/(a-c)] \cdot 100}{\ln[a/(a-c)]} = \\ &= \frac{0,1 \cdot 100}{10} \cdot \frac{\text{eroarea \% a lui } a + \text{eroarea \% a lui } (a-c)}{\ln 2} = \\ &= 1 + \frac{2+2}{0,693} = 1 + \frac{4}{0,693} \approx 7\% \end{aligned}$$

$$\Delta k \approx \frac{7}{100} k = \frac{7}{100} \cdot 0,0694 = 0,005$$

$$k = 0,069 \pm 0,005 \text{ min}^{-1}$$

Același rezultat se poate obține aplicând formula generală (1):

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-c} = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{x}$$

în care:

$$(a-c) = x$$

$$\begin{aligned} \left| \frac{\partial k}{\partial t} \right| &= \left| -\frac{1}{t^2} \ln \frac{a}{a-c} \right| = \frac{k}{t} \\ \left| \frac{\partial k}{\partial a} \right| &= \frac{1}{ta} \left| \frac{\partial k}{\partial x} \right| = \left| \frac{-1}{tx} \right| = \frac{1}{tx} \\ \Delta k &= \left| \frac{\partial k}{\partial t} \right| |\Delta t| + \left| \frac{\partial k}{\partial a} \right| |\Delta a| + \left| \frac{\partial k}{\partial x} \right| |\Delta x| = \\ &= k \frac{\Delta t}{t} + \frac{1}{t} \cdot \frac{|\Delta a|}{a} + \frac{1}{t} \cdot \frac{|\Delta x|}{x} = \\ &= 0,0693 \cdot \frac{0,1}{10} + \frac{1}{10} \cdot \frac{2}{100} + \frac{1}{10} \cdot \frac{2}{100} = 0,004693 \approx 0,005 \text{ min}^{-1} \end{aligned}$$

1.2. Reprezentarea datelor experimentale

Datele experimentale pot fi prezentate în trei forme de bază: tabele, grafice și ecuații.

1. Reprezentarea sub formă de tabele. Tabelele pot fi împărțite în trei clase: tabele calitative, statistice și funcționale. O tabelă statistică, după cum arată numele, este aceea în care sunt inserate datele determinate statistic. Pentru chimia fizică însă de o importanță primordială sunt tabelele funcționale.

Într-un tabel funcțional sunt prezentate valorile unei variabile independente x și dependente y . Tabelul are un titlu complet, dar scurt, și fiecare coloană începe cu indicarea denumirii și unităților cantității tabelate. Alegerea variabilei independente este, într-o oarecare măsură, arbitrară, însă ea trebuie să fie simplă, cum ar fi de exemplu, temperatura, distanța etc. Variabila dependentă este preferabil să fie dată sub formă de date apropiate ca valori. Aceste date se obțin reprezentând grafic valorile obținute inițial; se trasează o curbă continuă, cu ajutorul căreia se poate citi apoi orice valoare pentru variabila dependentă. Se poate obține, de asemenea, ecuația curbei și astfel datele pot fi calculate, din această ecuație, la orice valoare dorită a variabilei independente.

Aceste principii sunt ilustrate în tabelul 4, a, în care sunt date valorile presiunii de vapori a acetonei ca o funcție de temperatură.

În coloana a doua a tabelului, sunt date valorile obținute din curba presiunii de vapori în funcție de T , figura 4, a. În a treia coloană sunt prezentate valorile obținute din dreapta din figura 5, a, care a fost obținută din aceleași date experimentale. În a patra coloană sunt date valorile calculate cu ajutorul ecuației

$$\log P = m \left(\frac{1}{T} \right) + b$$

unde constantele au fost evaluate prin metoda celor mai mici pătrate.

În realitate, nici una din aceste metode nu dă valori prea apropiate, calitativ superioare în acest caz particular, din următoarele motive:

a) La trasarea curbei P ca o funcție de T , deși aceasta reprezintă cea mai bună aproximare pentru forma funcțională corectă, se va comite o mică eroare dacă citirile se fac pur vizual.

b) Reprezentând grafic $\lg P$ în funcție de T , din ecuația (1) și cu constantele determinate prin metoda celor mai mici pătrate, s-ar obține o dreaptă. Aceasta ar fi metoda cea mai exactă de obținere a valorilor apropiate. Dar cea mai bună reprezentare, prin diferite puncte, constituie totuși o curbă. Dacă însă precizia măsurărilor nu este suficientă, este imposibil ca această curbă să fie trasată cu certitudine.

Dacă s-ar folosi o ecuație cu trei constante de forma:

$$\log P = m \left(\frac{1}{t} \right) + a \log T + b$$

sau mai potrivită

$$\log P = \left[\frac{A}{(T+C)} \right] + B$$

în locul ecuației (1) (metoda celor mai mici pătrate sau chiar o metodă aproximativă pentru evaluarea constantelor) s-ar obține valori apropiate calitativ superioare. În acest caz însă calculele sunt mult mai laborioase.

c) Procedul obișnuit, cu utilizarea dreptei din figura 4, include erorile întâlnite în celelalte două metode.

2. Reprezentarea datelor prin grafice.

Graficele prezintă multe avantaje care pledează pentru folosirea lor în reprezentarea datelor experimentale. Unul din cele mai importante avantaje este faptul că ele pot pune în evidență maxime, minime, puncte de inflexiune sau alte trăsături caracteristice, care ar putea fi trecute cu vederea într-o reprezentare tabelară sau cu ajutorul unei ecuații; mai mult decât se poate realiza prin diferențierea și integrarea grafică, care, în foarte multe cazuri, sunt greoaie și nepractice.

Principalele etape care trebuie urmărite într-o reprezentare grafică sunt următoarele:

a) Alegerea hârtiei pentru reprezentarea grafică. Hârtia milimetrică cu coordonate rectangulare obișnuite este adecvată pentru marea majoritate a scopurilor. Când una din coordonate urmează să fie logaritmul unei variabile observate, se folosește hârtie semilogaritmă; când ambe-

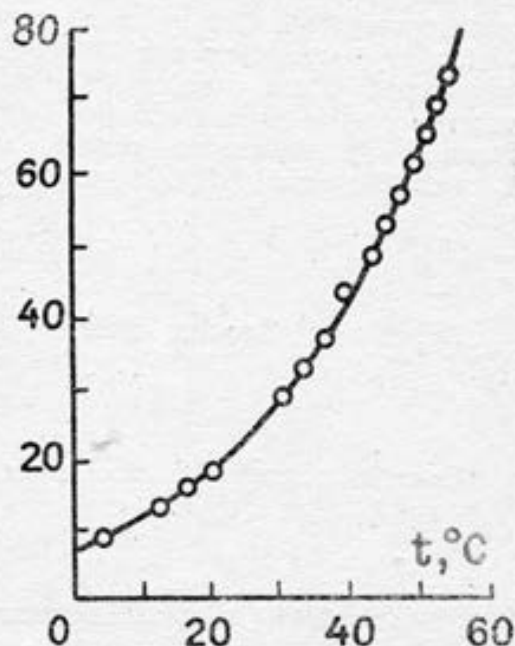


Fig. 4.a. Presiunea de vapori ca o funcție de temperatură

lele variabile sunt logaritmice, se folosește hârtie logaritmică, adică pe ambele coordonate avem logaritmi și nu numere propriu-zise. De asemenea, în scopuri speciale se poate utiliza hârtie care are coordonate triunghiulare.

b) Alegerea scării coordonatelor. Pentru o bună alegere a acestei scări putem folosi următoarele cinci reguli:

— Variabila independentă se va reprezenta de-a lungul axei x .

— Scara trebuie astfel aleasă încât coordonatele oricărui punct de pe reprezentarea grafică să se poată citi repede și ușor.

— Scara se numerotează în așa fel încât curba care rezultă să se extindă atât cât permite hârtia, cu condiția ca impreciziile de măsurare să nu corespundă la mai mult de una sau două din diviziunile cele mai mici.

— Variabilele trebuie alese astfel încât reprezentarea rezultantă să tindă cât mai mult către o dreaptă.

— Curba sau dreapta să aibă pe cât posibil o pantă geometrică egală cu unitatea.

c) Notarea scării coordonatelor. Coordonatele se notează cu numele cantității reprezentate pe axa respectivă împreună cu unitățile în care se face măsurătoarea.

d) Reprezentarea datelor. Fiecare punct trebuie să fie înconjurat de un simbol adecvat, cum ar fi de exemplu un cerc. În măsura în care este practicabil, se obișnuiește ca dimensiunea simbolului să corespundă aproximativ cu precizia determinării.

Când se trasează mai multe curbe pe aceeași hârtie milimetrică, este necesar să se utilizeze simboluri diferite pentru fiecare serie de date.

e) Potrivirea curbei pe punctele reprezentate. Dacă avem suficiente puncte și relația care leagă cele două variabile este bine definită, se trasează curba în așa fel încât să treacă prin cele mai multe puncte. În general vorbind, inflexiunile vor fi absente; totuși dacă asemenea neregularități sunt mai mari decât erorile experimentale, acestea nu trebuie ignorate. Un punct de inflexiune pe o curbă de răcire a unui aliaj topit indică punctul de congelare.

Există o tendință generală de a subestima importanța punctelor de capete (de început și sfârșit): adesea aceste puncte sunt cele mai puțin exacte.

f) Titlul graficului. Acesta trebuie să includă mai mult sau mai puțin complet ceea ce reprezintă graficul respectiv și poate fi plasat direct pe grafic sau sub figura propriu-zisă.

3. Reprezentarea datelor prin ecuații. În scopul de a obține maximum de utilitate dintr-o serie de date experimentale, este de dorit ca acestea să se exprime printr-o ecuație matematică. Avantajul acestei metode este că datele sunt reprezentate într-un mod corespunzător și într-o formă convenabilă pentru diferențiere, integrare sau interpretare. Frecvent forma relației dintre variabila dependentă și cea independentă este cunoscută și este de dorit să se determine valorile coeficienților ecuației, deoarece aceștea corespund cantităților fizice. Exemple de asemenea ecuații sunt:

Ecuația presiunii de vapori:

$$\log P = \frac{-\Delta H}{2.303R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const}$$

Legea lui Lambert-Beer:

$$\log \frac{I}{I_0} = -\epsilon Cl$$

Ecuația vitezei de reacție de ordinul unu:

$$\log C = \frac{-kt}{2.303} + \log C_0$$

Ecuația de adsorbție a lui Langmuir:

$$\frac{C}{x/m} = \frac{1}{\alpha} + \frac{\beta}{\alpha} C$$

Legea dezintegrării radioactive:

$$\log \frac{N_t}{N_0} = -0,3010 \frac{t}{t_{1/2}}$$

În multe cazuri forma relației dintre cele două variabile nu este cunoscută și trebuie să fie determinată. Aceasta se poate face printr-o reprezentare grafică a datelor și compararea formei graficului obținut cu cea a unei funcții cunoscute. De exemplu, în cazul ecuației de adsorbție a lui Langmuir o reprezentare a cantității adsorbite x/m în funcție de concentrație dă o curbă, în timp ce dacă schițăm grafic $\frac{C}{x/m}$ în funcție de C obținem o dreaptă. Când datele experimentale sau ecuația care le reprezintă pot fi exprimate printr-o dreaptă, constantele pot fi determinate din pantă și intersecție la origine. În multe cazuri, când nu se obține o dreaptă, este cel mai indicat să se folosească o serie de puteri de tipul:

$$y = a + bx + cx^2 + dx^3 + \dots + dx^n$$

cu atâtea constante empirice câte sunt necesare pentru a reprezenta datele în limita preciziei experimentale.

Vom prezenta trei metode pentru evaluarea constantelor dintr-o ecuație liniară. Acestea sunt: a) metoda grafică; b) metoda mediilor; c) metoda celor mai mici pătrate.

a) **Metoda grafică.** Această metodă este folosită în special pentru determinarea constantelor dintr-o ecuație liniară. Dacă o ecuație dată nu este liniară față de variabilă, aceasta poate fi aranjată într-o formă liniară, făcând o simplă substituție. De exemplu, în cazul ecuației presiunii de vapori dată mai sus, se poate obține ecuația liniară

$$y = mx + b$$

înlocuind $\log P = y$; $1/T = x$; $m = -\frac{\Delta H}{2,303 R}$ și $b = \text{const.}$ Astfel, când se repre-

zintă grafic $\log P$ în funcție de $1/T$, se obține o dreaptă, dacă această ecuație este justă. Presiunea de vapori a acetonei, evaluată prin metoda Ramsay-Young este arătată în figura 5,a. Panta m a drepte se calculează din coordonatele $x_1 y_1$ și $x_2 y_2$ ale celor două puncte de pe dreaptă:

$$m = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}$$

Constanta b este egală cu interceptul pe axa y pentru $x=0$. În acest caz, este mai convenabil să se calculeze b din panta m și coordonatele unui punct de pe dreaptă:

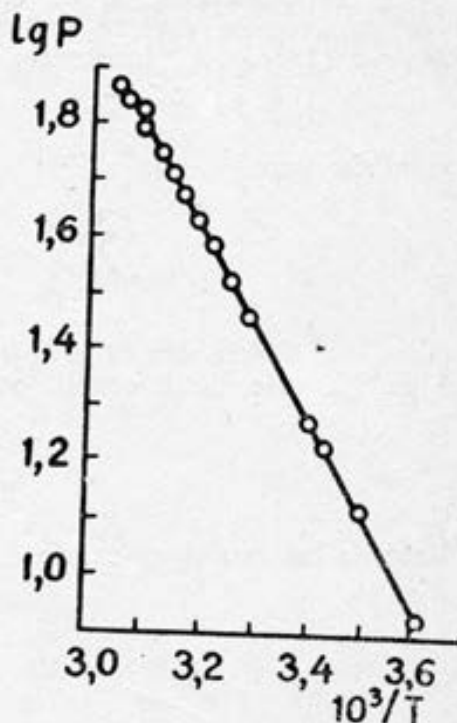
$$b = y_1 - mx_1$$

Valorile lui m și b calculate grafic din figura 5 sunt:

$$m = -1,662 \cdot 10^3$$

$$b = 6,929$$

b) **Metoda mediilor.** Constantele dintr-o ecuație liniară pot fi calculate din numai două perechi de valori pentru cele două variabile. În Fig. 5,a. O reprezentare a $\log P$ general, însă se pot obține mai mult decât două în funcție de $1/T$ pentru acele perechi de valori și deci mai multe valori tonă



Tabelul 4,a. Presiunea de vapori a acetonei ca o funcție de temperatură

t°, C	$P, \text{ cm Hg}$	$P, \text{ cm Hg}$	$P, \text{ cm Hg}$ $m = -1,662 \cdot 10^3, \text{ grd}$ $b = 6,929$
5	8,91	9,02	8,98
10	11,39	11,6	11,47
15	14,50	14,1	14,49
20	18,17	18,2	18,16
25	22,53	22,8	22,67
30	28,00	28,0	27,98
35	34,57	34,3	34,28
40	42,09	42,0	41,82
45	50,76	50,9	50,64
50	61,07	61,5	61,09
55	72,30	73,8	73,40

pentru constante, dacă în calcul se folosesc diferite puncte experimentale. Utilizând toate datele experimentale, constantele se pot determina prin metoda valorilor medii. Această metodă se bazează pe presupunerea că valorile corecte ale constantelor m și b sunt acelea care fac ca suma resturilor să fie egală cu zero. Resturile reprezintă diferențele dintre valorile lui y calculate cu ecuația empirică și valorile y_i determinate experimental. În cazul pe care-l discutăm, resturile sunt:

$$v_i = mx_i + b - y_i \quad (2)$$

Însă dacă avem r constante, resturile pot fi împărțite în r grupe și $\sum v_i = 0$ pentru fiecare grup. Grupele sunt alese astfel încât să conțină același număr de valori experimentale. E de remarcat că diferite metode de alegere a grupelor vor conduce la diverse valori pentru constante. Dacă numărul resturilor este dintr-o grupă k , însumarea ecuației:

$$v_i = mx_i + b - y_i$$

conduce la:

$$\sum_1^k v_i = m \sum_1^k x_i + kb - \sum_1^k y_i = 0$$

Dacă datele din tabelul 5,a se împart în două grupe, de la 1 la 7 și de la 8 la 15, cele două ecuații sunt:

$$23,715m + 7b - 9,089 = 0$$

$$24,886m + 8b - 14,061 = 0$$

Valorile lui m și b calculate din aceste ecuații simultane sunt:

$$m = 1,6571 \cdot 10^3 \text{ grd}$$

$$b = 6,9125$$

Valorile resturilor calculate din ecuația (2) folosind aceste constante și valorile obținute experimental sunt date în tabelul 5,a pentru a arăta precizia cu care sunt reprezentate datele.

Tabelul 5,a. Aplicarea unei ecuații liniare la datele experimentale.

Nr.	$\frac{1}{T} \cdot 10^3 = x \cdot 10^3$	$\log P = y$	$x^2 \cdot 10^6$	$xy \cdot 10^3$	Resturile ($mx_i + b - y_i$) · 10 ³		
					metoda grafică	metoda medi- ilor	metoda celor mai mici pătrate
1	3,614	0,920	13,06100	3,324880	+5	+4	+2
2	3,493	1,121	12,20105	3,915653	+5	+3	+2
3	3,434	1,221	11,79236	4,192914	+3	+1	0
4	3,405	1,271	11,59402	4,327755	+1	-1	-2
5	3,288	1,463	10,80944	4,810344	+4	+1	0
6	3,255	1,522	10,59502	4,954110	-1	-3	-4
7	3,266	1,571	10,40708	5,068046	-1	-4	-4
8	3,194	1,623	10,20164	5,183862	0	-3	-3
9	3,160	1,679	9,98560	5,305640	0	-3	-3
10	3,140	1,714	9,85960	5,372540	+1	-2	-1
11	3,117	1,749	9,71569	5,451633	+2	-2	-1
12	3,095	1,783	9,56902	5,518385	+4	+1	+1
13	3,076	1,814	9,46178	5,579864	+5	+1	+2
14	3,060	1,838	9,36360	5,624280	+7	+4	+4
15	3,044	1,864	9,26594	5,674016	+8	+4	+4
In total	48,601	23,150	157,89433	74,3030922			

c. **Metoda celor mai mici pătrate.** Metodele descrise deja dau valori diferite pentru constante în funcție de priceperea cercetătorului. Metoda celor mai mici pătrate are avantajul că dă un set unic de valori pentru constante, iar valorile lui v , calculate utilizând constantele determinate cu această metodă, reprezintă valorile cele mai probabile ale observațiilor, deoarece se presupune că resturilor sau diferențelor li se aplică legea lui Gauss a erorilor. Principiul celor mai mici pătrate constă în faptul că cea mai reprezentativă curbă este aceea pentru care suma pătratelor resturilor v_i este minimă. În cazul ecuației pe care am discutat-o, această sumă este

$$\begin{aligned}
 S &= \sum_{i=1}^n (x_i m + b - y_i)^2 = \\
 &= m^2 \sum_{i=1}^n x_i^2 + 2bm \sum_{i=1}^n x_i - 2m \sum_{i=1}^n x_i y_i - nb^2 - \\
 &\quad - 2b \sum_{i=1}^n y_i + \sum_{i=1}^n y_i^2
 \end{aligned}$$

Condițiile necesare pentru minim sunt:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial S}{\partial m} &= 0 = 2m \sum_{i=1}^n x_i^2 + 2b \sum_{i=1}^n x_i - 2 \sum_{i=1}^n y_i x_i \\
 \frac{\partial S}{\partial b} &= 0 = 2m \sum_{i=1}^n x_i + 2b(n) - 2 \sum_{i=1}^n y_i
 \end{aligned}$$

Aceste două ecuații pot fi rezolvate simultan pentru m și b și se obține:

$$m = \frac{(n) \cdot \sum y_i x_i - \sum x_i \cdot \sum y_i}{(n) \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}$$

$$b = \frac{\sum x_i^2 \sum y_i - \sum x_i \cdot \sum x_i y_i}{(n) \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}$$

unde măsurătorile se fac de la 1 la n . Astfel, pentru a calcula constantele prin această metodă, este necesar să se calculeze $\sum x_i$, $\sum y_i$, $\sum x_i^2$, și $\sum x_i y_i$, după cum se vede din tabelul 5.a.

Valorile lui m și b obținute sunt:

$$\begin{aligned} m &= -1,6601 \cdot 10^3 \text{ grad} \\ b &= 6,9221 \end{aligned}$$

iar în ultima coloană a tabelului 5.a se dau valorile diferențelor pentru comparație cu acelea obținute prin alte metode.

Pentru aplicarea acestei metode la ecuații cu trei sau mai multe variabile, se pot consulta capitolele necesare din tratate de matematici.

Frecvent se practică evaluarea erorii relative. Vom obține expresia de calcul al erorilor relative mai întâi în cazul general pentru o funcție de tipul:

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

(mărimea y este funcție de variabilele x_1, x_2, \dots, x_n , care se măsoară direct).

La diferențierea acestei expresii se obține

$$dy = \sum_{i=1}^{i=n} \frac{df}{dx_i} \Delta x_i$$

unde df/dx_i reprezintă diferențialul parțial al funcției în raport cu argumentul x_i .

Deci eroarea absolută se calculează utilizând expresia:

$$\Delta y = \sum_{i=1}^{i=n} \frac{\partial f}{\partial x_i} \Delta x_i$$

Expresia pentru eroarea relativă $\left(\frac{\Delta y}{y} \right)$ se obține prin logaritmare preventivă a funcției y . Ținând cont de faptul că $\ln y = \frac{dy}{y} \approx \frac{\Delta y}{y}$, rezultă:

$$\frac{\Delta y}{y} = \sum_{i=1}^{i=n} \frac{\partial \ln f}{\partial x_i} \Delta x_i$$

Vom examina cum pot fi obținute, în baza acestei expresii, ecuațiile pentru determinarea valorii $\Delta y/y$ în diferite cazuri:

a) Când funcția are forma unui produs de tipul:

$$y = x_1 x_2 \dots x_i$$

Eroarea absolută va fi:

$$\Delta y = |\Delta x_1 x_2 \dots x_i| + |x_1 \Delta x_2 \dots x_i| + \dots + |\dots x_1 x_2 \dots \Delta x_i|$$

iar cea relativă se calculează prin expresia:

$$\frac{\Delta y}{y} = \frac{\Delta x_1}{x_1} + \frac{\Delta x_2}{x_2} + \dots + \frac{\Delta x_i}{x_i}$$

b) Când funcția implică scăderi, pentru expresia:

$$\Delta y = x_1 - x_2$$

eroarea absolută va fi:

$$\Delta y = \Delta x_1 + \Delta x_2,$$

iar cea relativă:

$$\frac{\Delta y}{y} = \frac{|\Delta x_1| + |\Delta x_2|}{x_1 + x_2}$$

c) Când funcția se reprezintă prin suma de tipul:

$$y = x_1 + x_2$$

eroarea absolută va fi:

$$\Delta y = \Delta x_1 + \Delta x_2,$$

iar cea relativă:

$$\frac{\Delta y}{y} = \frac{\Delta x_1 + \Delta x_2}{x_1 + x_2}$$

d) În cazul unei funcții exponențiale de tipul

$$y = x^n,$$

$$\frac{\Delta y}{y} = \ln x \Delta n + n \frac{\Delta x}{x}$$

e) Pentru o funcție logaritmică de tipul:

$$y = \ln x$$

$$\frac{\Delta y}{y} = \frac{\Delta x}{x \ln x}$$

f) Când funcția se reprezintă sub forma:

$$y = k \frac{x_1^{n_1} x_2^{n_2}}{x_3^{n_3} x_4^{n_4}}$$

unde k , n_1 , n_2 , n_3 , și n_4 sunt constante, la logaritmare se obține:

$$\ln y = \ln k + n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2 - n_3 \ln x_3 - n_4 \ln x_4$$

Pentru determinarea erorii relative rezultă expresia

$$\frac{\Delta y}{y} = n_1 \frac{\Delta x_1}{x_1} + n_2 \frac{\Delta x_2}{x_2} + n_3 \frac{\Delta x_3}{x_3} + n_4 \frac{\Delta x_4}{x_4}$$

Vom exemplifica modul de determinare a erorii relative într-un șir de cazuri concrete:

a) Calculul erorii relative a masei molare, determinate prin metoda crioscopă. Întrucât

$$M = \frac{1000 \cdot K g}{G \Delta T}$$

unde: K — constanta crioscopică; g — masa substanței dizolvate, g; G — masa dizolvanțului (solventului), g; ΔT — diferența dintre temperaturile de solidificare a solventului pur și a soluției.

Considerând mărimea K constantă, valoarea ΔM va fi funcție de Δg , ΔG și $\Delta(\Delta T)$. Pentru cazul examinat:

$$\frac{\Delta M}{M} = \frac{\Delta g}{g} + \frac{\Delta G}{G} + \frac{\Delta(\Delta T)}{\Delta T}$$

(valoarea $\Delta M/M$ este egală cu suma erorilor relative ale tuturor mărimilor măsurate)

La calculul $\Delta M/M$ trebuie a se ține cont și de faptul că valoarea $\Delta T = T_1 - T_2$ și deci

$$\frac{\Delta(\Delta T)}{\Delta T} = \frac{2\Delta T}{T_1 - T_2}$$

Exemplu. Temperatura de îngheț al apei constituie 3,605, iar al soluției care conține 0,30 g de solvit în 20 g H_2O este de 3,24. Constanta crioscopică a apei constituie 1,86. Să admitem că masa 0,30 g a fost cântărită cu o precizie de 0,0001 g (balanța analitică), masa apei (solventului) cu o precizie de 0,005 g (balanța tehnică), iar eroarea determinării temperaturii de solidificare constituie 0,005° (termometrul Beckmann). Deci

$$\frac{2\Delta g}{g} = \frac{2 \cdot 0,0001}{0,3} = 0,00067$$

$$\frac{2\Delta G}{G} = \frac{2 \cdot 0,005}{20} = 0,0005$$

iar

$$\frac{\Delta(\Delta T)}{\Delta T} = \frac{2 \cdot 0,005}{0,368} = 0,027$$

Pentru $\Delta M/M$ rezultă:

$$\frac{\Delta M}{M} = 0,67 \cdot 10^{-3} + 0,5 \cdot 10^{-3} + 2,7 \cdot 10^{-2} = 2,82 \cdot 10^{-2}$$

b) Determinarea erorii relative a vitezei de reacție, când se utilizează expresia:

$$V = \frac{\Delta A}{\Delta t \epsilon l}$$

unde mărimile ϵ (coeficientul de extincție) și l (grosimea cuvei) sunt constante.

În acest caz

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta(\Delta A)}{\Delta A} + \frac{\Delta(\Delta t)}{\Delta t}$$

Intrucât

$$\frac{\Delta(\Delta A)}{\Delta A} = \frac{2\Delta A}{A_2 - A_1}$$

iar

$$\frac{\Delta(\Delta t)}{\Delta t} = \frac{2\Delta t}{t_2 - t_1}$$

rezultă

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{2\Delta t}{|A_2 - A_1|} + \frac{2\Delta t}{t_2 - t_1}$$

Exemplu. La studierea reacției de descompunere a ionilor complecși $[Mn(C_2O_4)_3]^{3-}$ valoarea densității optice A_1 către timpul 30 s (t_1) este 1,1, iar când $t_2 = 60$ s, $A_2 = 0,9$. Considerând că densitatea optică a fost citată cu o precizie de 0,025, iar timpul cu 0,5 s, rezultă:

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{2 \cdot 0,025}{|0,9 - 1,1|} + \frac{2 \cdot 0,5}{60 - 30} = 0,25 + 0,033 = 0,283$$

c) Determinarea erorii relative a constantei de viteză exprimată prin expresia:

$$a. k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{A_0}{A} \left(K = \frac{1}{t} \ln \frac{A_0}{A} \right)$$

Pentru acest caz

$$\frac{\Delta k}{k} = \frac{\Delta t}{t} + \frac{\Delta A}{A_0 \cdot 2,303 \lg(A_0/A)} + \frac{\Delta A}{A \cdot 2,303 \lg(A_0/A)}$$

Această expresie se obține în modul următor. Mai întâi se logaritmează expresia constantei de viteză:

$$\ln k = -\ln t + \ln[\ln(A_0/A)]$$

Expresia obținută se transformă rezultând:

$$\begin{aligned} \ln k \approx \frac{\Delta k}{k} &= \frac{\partial[-\ln t + \ln \ln(A_0/A)]}{\partial A_0} \Delta A_0 + \frac{\partial[-\ln t + \ln \ln(A_0/A)]}{\partial A} \Delta A + \\ &+ \frac{\partial[-\ln t + \ln \ln(A_0/A)]}{\partial t} \Delta t \end{aligned}$$

din care rezultă:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta k}{k} &= \frac{1}{\ln(A_0/A)} - \frac{\partial(\ln A_0 - \ln A)}{\partial A_0} \Delta A_0 + \frac{1}{\ln(A_0/A)} \times \\ &\times \frac{\partial(\ln A_0 - \ln A)}{\partial A} \Delta A + \frac{\Delta t}{t} \end{aligned}$$

Considerând $\Delta A_0 = \Delta A$ și scriind toți termenii cu semnul plus, totodată trecând la logaritmi zecimali, în final se obține expresia prezentată mai sus pentru calculul valorii $\Delta k/k$.

Exemplu. La studierea reacției de descompunere a murexidului în mediu acid s-au obținut următoarele date experimentale: $A_0 = 1,05$, $A = 0,9$ (către timpul $t = 60$ s). Considerând că densitatea optică a fost citată cu o precizie de 0,025, iar timpul — cu 0,5 s, rezultă:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta k}{k} &= \frac{0,5}{60} + \frac{0,025}{1,05 \cdot 2,303 \lg 1,167} + \frac{0,025}{0,9 \cdot 2,303 \lg 1,167} = \\ &= 0,0083 + 0,16 + 0,14 = 0,307 \end{aligned}$$

$$b. k = \frac{1}{t} \ln \frac{a_0 - a_\infty}{a_t - a_\infty} \left(k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{a_0 - a_\infty}{a_t - a_\infty} \right)$$

La logaritmare a acestei expresii se obține:

$$\ln k = -\ln t + \ln \left[\ln \left(\frac{a_0 - a_\infty}{a_t - a_\infty} \right) \right]$$

Deci:

$$\frac{\Delta k}{k} = \frac{\partial[-\ln t + \ln \ln \left(\frac{a_0 - a_\infty}{a_t - a_\infty} \right)]}{\partial(a_0 - a_\infty)} \Delta(a_0 - a_\infty) +$$

$$+ \frac{\partial \left[-\ln t + \ln \ln \left(\frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} \right) \right]}{\partial (\alpha_t - \alpha_\infty)} \Delta (\alpha_t - \alpha_\infty) +$$

$$+ \frac{\partial \left[-\ln t + \ln \ln \left(\frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} \right) \right]}{\partial t} \Delta t$$

În final rezultă:

$$\frac{\Delta k}{k} = \frac{\Delta t}{t} + \frac{2\Delta \alpha}{(\alpha_0 - \alpha_\infty) 2,303 \lg \left(\frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} \right)} +$$

$$+ \frac{2\Delta \alpha}{(\alpha_t - \alpha_\infty) 2,303 \lg \left(\frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} \right)}$$

Exemplu. La studierea reacției de inversie a zaharozei s-a determinat experimental $\alpha_0 = 14,77^\circ$, $\alpha_\infty = -4^\circ$ și $\alpha_t = 13,61^\circ$ (la $t = 660$ s). Considerând precizia determinării unghiului de rotație cu ajutorul polarimetrului egală cu $0,01^\circ$, iar timpul — cu $0,5$ s, rezultă

$$\frac{\Delta k}{k} = \frac{0,5}{660} + \frac{2 \cdot 0,01}{(14,77 + 4) 2,303 \lg \left(\frac{14,77 + 4}{13,61 + 4} \right)} +$$

$$+ \frac{2 \cdot 0,01}{(13,61 + 4) 2,303 \lg \frac{14,77 + 4}{13,61 + 4}} = 0,00076 + 0,01664 + 0,0177 = 0,035$$

d) Determinarea erorii relative a energiei de activare. Intrucât:

$$E = \frac{R \ln(k_2/k_1) T_1 T_2}{T_2 - T_1}$$

după logaritmare se obține:

$$\ln E = \lg R + \ln [\ln(k_2/k_1)] - \ln(T_2 - T_1) + \ln T_2 T_1$$

Ținând cont că R este o mărime constantă, această ecuație poate fi prezentată sub forma:

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{1}{\ln(k_2/k_1)} \frac{\Delta k_2}{k_2} + \frac{1}{\ln(k_2/k_1)} \frac{\Delta k_1}{k_1} +$$

$$+ \frac{1}{T_2 - T_1} \Delta T_1 + \frac{1}{T_1} \Delta T_1 + \frac{1}{T_2 - T_1} \Delta T_2 + \frac{1}{T_2} \Delta T_1$$

sau

$$\frac{\Delta E}{E} = \pm \left[\frac{1}{\ln k_2/k_1} \left(\frac{\Delta k_1}{k_1} + \frac{\Delta k_2}{k_2} \right) + \frac{(T_1^2 + T_2^2) \Delta T}{(T_2 - T_1) T_1 T_2} \right]$$

Deci pentru determinarea valorii $\frac{\Delta E}{E}$ este necesar în prealabil a calcula ero-

urile relative de determinare a constantelor $k_1 \left(\frac{\Delta k_1}{k_1} \right)$ și $k_2 \left(\frac{\Delta k_2}{k_2} \right)$ prin modul descris mai sus.

Exemplu. La studiul cineticii reacției de hidratare a anhidridei acetice prin metoda de conductibilitate electrică s-au obținut următoarele date experimentale:

$R_x^0 = 83,4\Omega$, $R_x^\infty = 19,3\Omega$, $R_x^t = 40,2\Omega$ (către timpul $t=90$ s), când $T_1=295,2$ K și $R_x^0 = 26,8\Omega$, $R_x^\infty = 18,8\Omega$, $R_x^t = 23,5\Omega$ (către $t=90$ s), când $T_2=304$ K. Considerând că rezistența se determină cu o precizie de $0,25\Omega$, iar temperatura cu $0,1^\circ$ calculăm mai întâi valorile k_1 și $\frac{\Delta k_1}{k_1}$ (la T_1) și k_2 și $\frac{\Delta k_2}{k_2}$ (la T_2) utilizând expresiile:

$$k = \frac{2,303}{t} \lg \left[\left(\frac{1}{R_x^\infty} - \frac{1}{R_x^0} \right) / \left(\frac{1}{R_x^\infty} - \frac{1}{R_x^t} \right) \right]$$

$$\frac{\Delta k}{k} = \frac{\Delta t}{t} + \frac{\Delta R \left(\frac{1}{R_x^t} - \frac{1}{R_x^0} \right)}{\left(\frac{1}{R_x^\infty} - \frac{1}{R_x^0} \right) \left(\frac{1}{R_x^\infty} - \frac{1}{R_x^t} \right) 2,303 \lg \left\{ \frac{\frac{1}{R_x^\infty} - \frac{1}{R_x^0}}{\frac{1}{R_x^\infty} - \frac{1}{R_x^t}} \right\}} \times$$

$$\times \frac{1}{(R_x^\infty)^2} + \frac{\Delta R}{\left(\frac{1}{R_x^\infty} - \frac{1}{R_x^0} \right) (R_x^0)^2 2,303 \lg \left\{ \frac{\frac{1}{R_x^\infty} - \frac{1}{R_x^0}}{\frac{1}{R_x^\infty} - \frac{1}{R_x^t}} \right\}} +$$

$$+ \frac{\Delta R}{\left(\frac{1}{R_x^\infty} - \frac{1}{R_x^t} \right) (R_x^t)^2 2,303 \lg \left\{ \frac{\frac{1}{R_x^\infty} - \frac{1}{R_x^0}}{\frac{1}{R_x^\infty} - \frac{1}{R_x^t}} \right\}}$$

În baza datelor de mai sus obținem:

La T_1 , $k_1 = 0,00435 \text{ s}^{-1}$:

$$\frac{1}{R_x^0} = 0,01199;$$

$$\frac{1}{(R_x^0)^2} = 0,0001437$$

$$\frac{1}{R_x^\infty} = 0,0518;$$

$$\frac{1}{(R_x^\infty)^2} = 0,00268$$

$$\frac{1}{R_x^t} = 0,0249;$$

$$\frac{1}{(R_x^t)^2} = 0,00062$$

$$\frac{1}{R_x^\infty} - \frac{1}{R_x^0} = 0,0398$$

$$\frac{1}{R_x^\infty} - \frac{1}{R_x^t} = 0,0261$$

$$\frac{1}{R_x^t} - \frac{1}{R_x^0} = 0,0249$$

$$\text{La } T_2 \quad k_2 = 0,00447 \text{ s}^{-1};$$

$$\frac{1}{R_x^0} = 0,0373;$$

$$\frac{1}{(R_x^0)^2} = 0,001390$$

$$\frac{1}{R_x^\infty} = 0,0532;$$

$$\frac{1}{(R_x^\infty)^2} = 0,00283$$

$$\frac{1}{R_x^t} = 0,0425;$$

$$\frac{1}{(R_x^t)^2} = 0,0018$$

$$\frac{1}{R_x^\infty} - \frac{1}{R_x^0} = 0,01589$$

$$\frac{1}{R_x^\infty} - \frac{1}{R_x^t} = 0,0108$$

$$\frac{1}{R_x^t} - \frac{1}{R_x^0} = 0,00525$$

$$\begin{aligned} \frac{\Delta k_1}{k_1} &= \frac{0,1}{90} + \frac{0,25 \cdot 0,0249}{0,0398 \cdot 0,0261 \cdot 2,303 \lg \frac{0,0398}{0,0261}} \cdot 0,00268 + \\ &+ \frac{0,25}{0,0398 (83,4)^2 \cdot 2,303 \lg \frac{0,0398}{0,0261}} + \\ &+ \frac{0,25}{0,0261 (40,2)^2 \cdot 2,303 \lg \frac{0,0398}{0,0261}} = 0,0124 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\Delta k_2}{k_2} &= \frac{0,1}{90} + \frac{0,25 \cdot 0,00525}{0,01589 \cdot 0,0108 \cdot 2,303 \lg \frac{0,01589}{0,0108}} \cdot 0,00283 + \\ &+ \frac{0,25}{0,01589 (26,8)^2 \cdot 2,303 \lg \frac{0,01589}{0,0108}} + \\ &+ \frac{0,25}{0,0108 (23,5)^2 \cdot 2,303 \lg \frac{0,01589}{0,0108}} = 0,1605 \end{aligned}$$

$$\frac{\Delta E}{E} = \pm \left[\frac{1}{2,303 \lg \frac{0,00447}{0,00435}} (0,0124 + 0,1605) + \frac{(295,2^2 + 304^2) 0,5}{(304 - 295,2) 304 \cdot 295,2} \right] = 6,58$$

UNITĂȚI DE MĂSURĂ

Cea de a 11-a Conferință Generală de Măsuri și Greutăți (CGPM), care a avut loc la Paris în anul 1960, a adoptat denumirea de Sistem Internațional de Unități (cu prescurtarea internațională SI) pentru «sistemul practic de unități de măsură» propus de cea de a 10-a CGPM (1954). Sistemul Internațional de Unități reprezintă o formă modernă a Sistemului Metric și este un sistem practic, coerent, simplu și rațional structurat, cu aplicabilitate în toate domeniile științei și tehnicii. Acesta se folosește, în prezent, în mod legal, în peste 125 de țări. La momentul actual, sunt încă legale și unele unități de măsură din afara SI, care nu au fost scoase din uz la adoptarea SI, deoarece sunt larg răspândite și utilizate în anumite domenii. Până în prezent nu sunt, încă, adoptate integral toate prevederile referitoare la unitățile de măsură care nu fac parte din SI și sunt recomandate a fi folosite, temporar, în paralel cu unitățile SI.

1. **Unități SI fundamentale și mărimi fizice.** Sistemul Internațional de Unități (SI) se bazează pe șapte unități fundamentale, având aceleași dimensiuni ca și mărimile fizice asociate. Denumirea și simbolurile acestora sunt următoarele:

Mărimea fizică fundamentală	Simbolul mărimii	Denumirea unității SI	Simbolul unității SI
Lungime	<i>l</i>	metru	m
Masă	<i>m</i>	kilogram	kg
Timp	<i>t</i>	secundă	s
Temperatură termodinamică	<i>T</i>	kelvin	K
Cantitate de substanță	<i>n</i>	mol	mol
Intensitate luminoasă	<i>I_v</i>	candelă	cd

Simbolul unităților se tipăresc cu litere drepte, rămân neschimbate la plural și nu sunt urmate de punct. În ceea ce privește definiția molului, adoptată la cea de a 4-a CGPM (1971) se precizează că: 1) Molul este cantitatea de substanță a unui sistem care conține atâtea entități elementare câți atomi există în 0,012 kilograme de carbon 12; 2) De câte ori se întrebuințează molul, entitățile elementare trebuie specificate, ele putând fi atomi, molecule, ioni, electroni, alte particule sau grupuri specificate de asemenea particule. În materialul, publicat de «Blackwell Scientific Publications» Oxford (© IUPAC, 1988), tradus și adaptat în limba română de D. I. Marchidan și publicat în «Revista de Chimie», vol. 40, nr. 7, pag. 661, 1989, se precizează că mărimea fizică «cantitate de substanță» este proporțională cu numărul de entități elementare — specificate printr-o formulă chimică — din care este compusă o substanță. Factorul de proporționalitate este inversul constantei Avogadro $N_A (6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})$. Între «cantitatea de substanță» și alte mărimi fizice există relații ce se exprimă astfel:

— 2 moli de N_2 conțin $12,044 \cdot 10^{23}$ molecule N_2 , iar cantitatea de $N_2 =$ = numărul de molecule de N_2/N_A ;

— 1,5 moli de Hg_2Cl_2 au o masă de 708,13 g;

— 1 mol de electroni e^- conține $6,022 \cdot 10^{23}$ electroni și are o masă de $5,468 \times 10^{-7}$ kg și o sarcină de $-96,49$ kC.

2. **Prefixe SI.** Prefixele SI și simbolurile lor, destinate formării multiplilor și submultiplilor zecimali și unităților SI sunt cele din tabelul următor.

multiplu	prefix	simbol	multiplu	prefix	simbol
10	deca	da	10^{-1}	deci	d
10^2	hecto	h	10^{-2}	centi	c
10^3	kilo	k	10^{-3}	mili	m
10^6	mega	M	10^{-6}	micro	μ
10^9	giga	G	10^{-9}	nano	n

Notă. Multiplii și submultiplii zecimali ai unității de masă se formează adăugând prefixe SI la cuvântul gram; de exemplu mg și nu μkg , Mg și nu kkg.

3. Unități SI derivate având denumiri și simboluri speciale.

Mărimea fizică	Denumirea unității SI	Simbolul unității SI	Expresia în unități SI fundamentale	Expresia în alte unități SI
Frecvență	hertz	Hz	s^{-1}	
Forță	newton	N	$\text{m} \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2}$	
Presiune, tensiune mecanică	pascal	Pa	$\text{m}^{-1} \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2}$	N/m^2
Energie, lucru mecanic, căldură	joule	J	$\text{m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2}$	$\text{N} \cdot \text{m}$ sau $\text{Pa} \cdot \text{m}^3$
Putere, flux energetic	watt	W	$\text{m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-3}$	J/s
Sarcină electrică	coulomb	C	sA	
Potențial electric, tensiune electrică, tensiune electromotoare	volt	V	$\text{m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-3} \cdot \text{A}^{-1}$	I/C
Capacitate electrică	farad	F	$\text{m}^{-2} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^4 \cdot \text{A}^2$	C/V
R rezistență electrică	ohm	Ω	$\text{m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-3} \cdot \text{A}^{-2}$	V/A
Conductanță electrică	siemens	S	$\text{m}^{-2} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^2 \cdot \text{A}^2$	$1/\Omega$
Temperatură Celsius	grad Celsius	$^{\circ}\text{C}$	K	

Notă. Temperatura Celsius (simbol t) este definită prin ecuația:
 $t(^{\circ}\text{C}) = T(\text{K}) - 273,15$

4. Simboluri și unități recomandate pentru mărimile fizice utilizate în mod obișnuit în chimia fizică. Multe mărimi fizice sunt desemnate prin două sau mai multe simboluri și anume: a) ambele simboluri se folosesc în mod obișnuit (de exemplu p , P pentru presiune și q , Q pentru căldură); b) se recomandă utilizarea unor simboluri diferite, pentru a evita contradicția care ar apare prin desemnarea unor mărimi având, în mod normal, același simbol (de exemplu E_a , pentru a distinge energia de activare de o altă formă de energie E în același context). Prezentăm mai jos câteva exemple de simboluri și unități recomandate.

Mărimea fizică	Simbolul	Unitatea SI
Arie	A , S	m^2
Volum	V	m^3
Timp	t	s
Frecvență	ν , f	Hz
Masă redusă	μ	kg
Densitate (masă volumică)	ρ	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
Volum masic (specific)	v	$\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$
Tensiune superficială	γ , σ	$\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$, $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$
Energie	E	J
Masă molară	M	$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$
Volum molar	V_m	$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
Fracțiune molară	x , y	1
Coeficient stoechiometric	ν	1
Grad de avansare al reacției	ξ	mol
Viteză de conversie	$\frac{d\xi}{dt}$	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$
Viteză de variație a concentrației substanței B (în timpul reacției)	v_B , r_B	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
Viteză de reacție	v	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
Ordin global de reacție	n	1

Constantă de viteză,	k	$(\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})^n \cdot \text{s}^{-1}$
coeficient de viteză		
Energie de activare	E, E_a	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
Sarcină electrică	Q	C
Intensitatea curentului electric	I	A
Căldură (cantitate de)	q, Q	J
Lucru (mecanic)	w, W	J
Entalpie	H	J
Energie Gibbs	G	J
Potențial chimic	μ	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
Capacitate calorică	C	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$
Coeficient osmotic	ϕ	l
Presiune osmotică	π	Pa
Constantă de echilibru	K^0, K	—
— bazată pe concentrație	K_c	$(\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})^{\sum \nu}$
— bazată pe presiune	K_p	$(\text{Pa})^{\sum \nu}$
Forță electromotoare	E	V
pH	pH	l
Conductivitate ionică	λ	$\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
Viscozitate (dinamică)	η	$\text{Pa} \cdot \text{s}$

5. Unități care nu fac parte din SI. 5.1. Unități folosite, temporar, împreună cu SI.

Mărimea fizică	Unitatea	Simbolul	Valoarea în unități SI
Timp	minut	min	60 s
Timp	oră	h	3600 s
Timp	zi	d	86400 s
Volum	litru	L	10^{-3}m^3
Masă	tonă	t	10^3kg
Lungime	angström	\AA	10^{-10}m
Presiune	bar	bar	10^5Pa
Energie	electronvolt	eV	$1,60218 \cdot 10^{-19} \text{J}$

5.2. Alte unități (în general nerecomandate). Aceste unități au fost folosite în literatură înaintea SI și pot fi transformate în unități SI, așa cum se observă din tabelul de mai jos.

Forță	dynă	dyn	10^{-5}N
Presiune	atmosferă normală	atm	101 325 Pa
	torr (mm Hg)	torr	$(101\,325/760) \text{Pa} = 133,322 \text{Pa}$
Energie	erg	erg	10^{-7}J
	calorie termochimică	cal _{th}	4,184 J
Viscozitate	poise	P	$10^{-1} \text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$

6. Valorile unor constante fundamentale:

Sarcina elementară	$e = 1,602177 \cdot 10^{-19} \text{C}$
Constanta Planck	$h = 6,6260755 \cdot 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$
Constanta Avogadro	$N_A = 6,022136 \cdot 10^{23} \text{mol}^{-1}$
Constanta Faraday	$F = 96\,485,309 \text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$
Constanta gazelor	$R = 8,314510 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
Constanta Boltzmann	$k = 1,380658 \cdot 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$
Zero pe scara Celsius	$T(0^\circ \text{C}) = 273,15 \text{K}$

MODUL DE LUCRU LA CATETOMETRU

Catetometrul este compus din stativul vertical, aranjat pe un triped, căruciorul de măsurat, lunetă și microscopul cu citirea indicației (figura 6, a).

Căruciorul de măsurat 1, care poartă luneta 3 și microscopul 2 se deplasează pe coloană cu ajutorul unor role. Schimbarea bruscă a poziției căruciorului pe verticală se efectuează manual, când este slăbit șurubul 6. Luneta este întărită pe cărucior.

Focalizarea lunetei se realizează prin rotirea roții de mână 4. Înainte de a începe lucrul, catetometrul se aranjează în felul următor: se slăbește șurubul 6, se ridică sau se coboară căruciorul de măsurat până la nivelul obiectului cercetat, ocularul lunetei se aranjează în așa mod, încât imaginea rețelei proportionale să fie clară, iar prin lentila focalizată să se vadă clar obiectul cercetat. Șurubul 6 se întărește. După aceasta, are loc elevația precisă a lunetei spre obiectul cercetat, în planul vertical cu ajutorul șurubului 5. Rețeaua lunetei e dotată cu reticul, reperul orizontal din dreapta al căruia este prezentat sub formă de bisectoare unghiulară. La elevația lunetei punctul ales al obiectului cercetat trebuie să se afle în partea dreaptă a rețelei, exact la mijlocul bisectoarei unghiulare (figura 7, a). Se ia prima măsurare după rețeaua proporțională. Deplasând căruciorul de măsurare pe coloana verticală, elevăm luneta spre punctul doi al obiectului cercetat, se ia a doua măsurare ș. a. m. d. În câmpul vizual al microscopului (figura 6, a) se văd concomitent imaginile a două repere ale

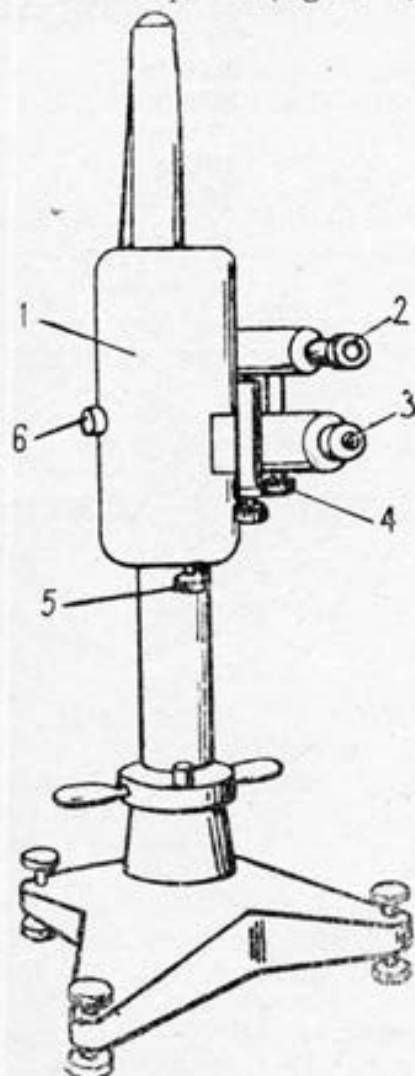


Fig. 6,a. Schema catetometrului



Fig. 7,a. Bisectoare unghiulară

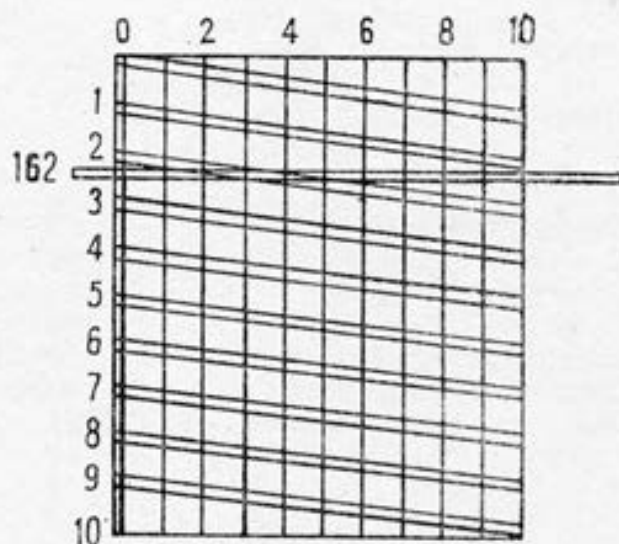


Fig. 8,a. Rețeaua de scară a ocularului

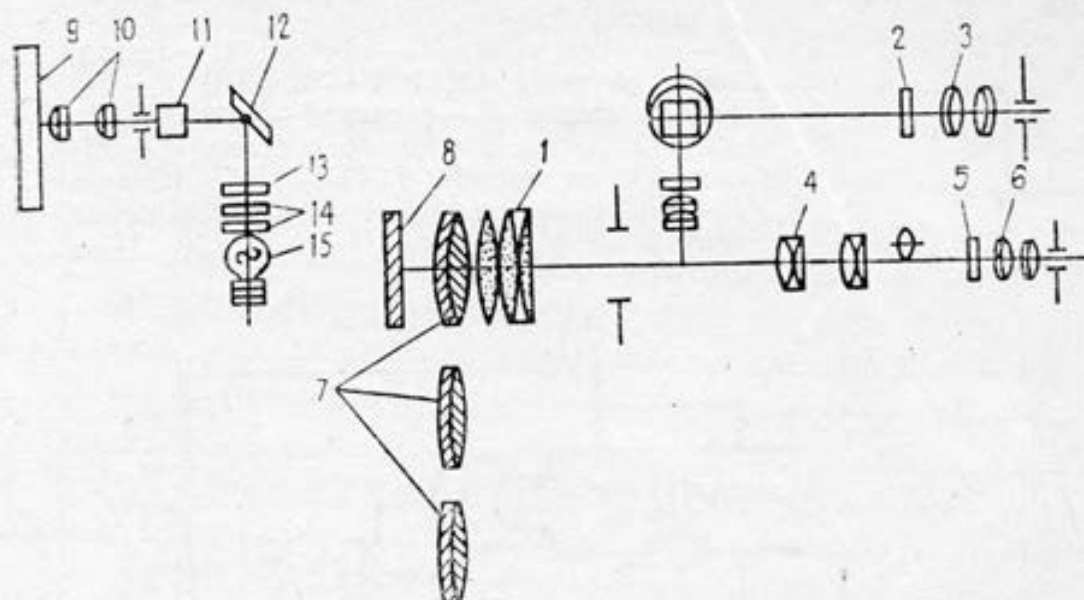


Fig. 9.a. Schema optică a catetometrului 1 — obiectivul lunetei; 2 — rețeaua de seară 3, 6 — oculare; 4 — lentilă de focalizare; 5 — rețeaua; 7 — lentilele ediționale de schimb; 8, 14 — filtre de lumină; 9 — condensor; 10 — microobiectivul microscopului cu citirea indicației; 11 — prismă; 12 — oglindă; 15 — sursă de lumină.

scării milimetrice, marcate prin două cifre mari, și rețeaua proporțională. Drept indice la măsurarea milimetrilor întregi servește bisectoarea nulă. În figura 8, a reperul «162» a trecut bisectoarea nulă, iar reperul următor încă n-a ajuns la ea. În cazul examinat vom avea 162 mm plus segmentul de la reperul «162» până la bisectoarea nulă. Pe acest segment numărul zecimilor de mm este notat prin cifra ultimei bisectoare, adică cifra 2 pentru cazul examinat. Numărul sutimilor de mm se iau din partea orizontală a rețelei, unde reperul milimetric se află exact la mijlocul bisectoarei. În figura 8, a reperul milimetric se află pe sectorul 4 al rețelei. Rezultatul final va fi de 162,24 mm.

Schema optică a catetometrului constă din lunetă și microscopul cu citirea indicației cu sistemul lui de iluminare (figura 9. a). Imaginile reperelor de pe scara milimetrică se proiectează pe planul rețelei proporționale, care se află în planul focal al ocularului microscopului. Rețeaua proporțională este divizată pe verticală și orizontală în 10 părți. Microscopul este aranjat astfel, încât 10 bisectoare orizontale ale rețelei sunt cuprinse între două repere ale scării milimetrice, deci fiecărei bisectoare din poziția verticală îi corespunde 0,1 mm. În direcția orizontală a zecea parte din bisectoare este egală cu 0,01 mm. Mărimea segmentelor (a distanței dintre două puncte) se apreciază cu ajutorul lunetei și a microscopului cu citirea indicației, prin compararea mărimii măsurate cu scara milimetrică.

Luneta și microscopul cu citirea indicației sunt montate în interiorul căruciorului: deplasând căruciorul pe coloana verticală față de scara milimetrică și rotind coloana în jurul axei verticale, se efectuează vizarea unui obiect.

Măsurările se fac prin ocularul microscopului după scara milimetrică și rețeaua proporțională.

ANEXA 4

CONSTRUCȚIA TERMOSTATULUI

Multe lucrări practice din chimia fizică sunt efectuate la temperaturi constante. Termostatarea e necesară în procesul tuturor lucrărilor practice din cinetică, electrochimie ș. a. Termostatele au structuri diferite, în dependență de intervalul de temperatură, durata termostatării și de limitele admise ale oscilațiilor de temperatură.

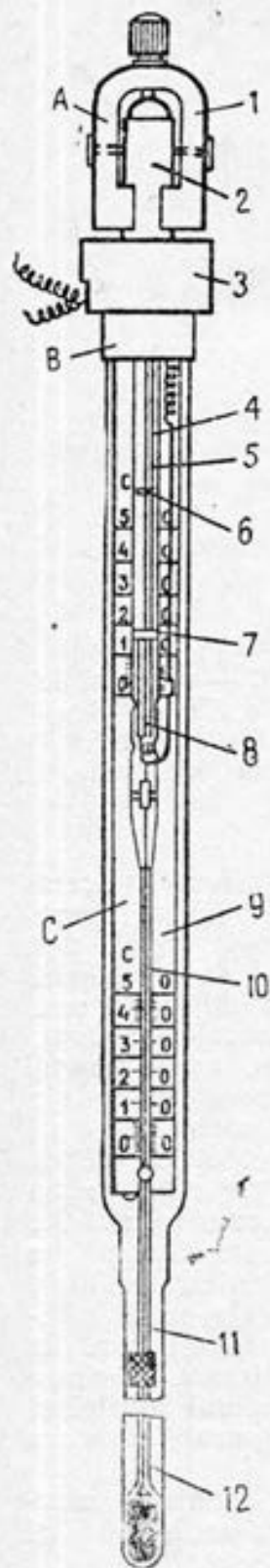


Fig. 10.a. Termometrul de contact cu reglare magnetică:

A — cap magnetic; B — căpăcel; C — termometru cu scară dublă; 1 — magnet; 2 — capul cu cleme; 3 — capac; 4 — învelișul de sticlă al dispozitivului de contact; 5 — microșurub cu ancoră; 6 — siguranță inelară; 7 — piulițe cu contactor; 8 — crapodină cu spirală de contactare; 9 — scară; 10, 11 — capilare; 12 — mercur

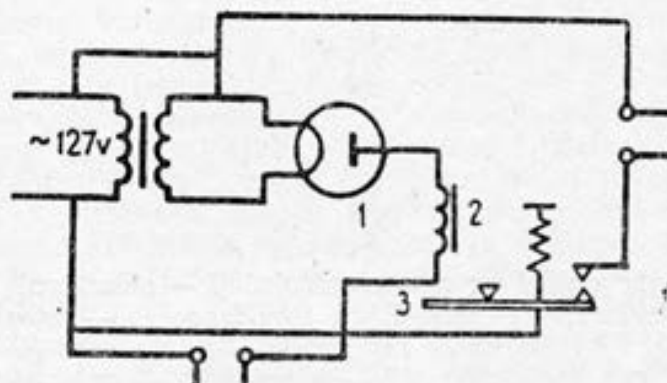


Fig. 11.a. Schema releului

Termostatul cel mai simplu și mai răspândit este cel cu apă, cu mecanismul automat de stabilire a temperaturii. El este compus dintr-un rezervor pentru apă, încălzitor electric, motor cu agitator, termometru de control, termometru de contact cu releu (vezi figura 11.49).

Schema termometrului de contact cu reglarea magnetică a contactului este prezentată în fig. 10, a. Acest termometru se conectează în schema releului cu ajutorul a două clemă discoidale, care se găsesc pe căpăcelul B. Reglarea termometrului la temperatura dată se execută prin rotirea capului magnetic A. La rotirea șurubului contra acelor de ceasornic contactorul 7 coboară capilara 11. Contactul acestuia cu mercurul provoacă scurtcircuitarea releului și deconectarea încălzitorului. Temperatura, la care se reglează termometrul se determină după poziția tăieturii de jos a piuliței ovale de pe scara de sus. Contactorul stabilit se fixează cu șuruburile de stopare de pe capul magnetic.

La ridicarea temperaturii, mercurul din rezervorul de jos al termometrului de contact se atinge de acul de contact și rețeaua electromagnetului din releu scurtcircuitază (figura 11.a). În acest caz capacul 3 este atras de magnetul 2, deconectând rețeaua de încălzire prin intermediul lămpii 1.

La răcirea lichidului termostatat nivelul mercurului din termometrul de contact coboară și încălzitorul se conectează.

MANTISELE LOGARITMILOR

Nr.	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	0000	0043	0086	0128	0170	0212	0253	0294	0334	0374	4	9	13	17	22	26	30	35	39
											4	9	13	17	21	25	30	34	38
											4	8	12	16	21	25	29	33	37
											4	8	12	16	20	24	28	32	36
11	0414	0453	0492	0531	0569	0607	0645	0682	0719	0755	4	8	12	16	20	24	27	31	35
											4	8	11	15	19	23	27	30	34
											4	7	11	15	18	22	26	29	33
12	0792	0828	0864	0899	0934	0969					3	7	11	14	18	21	25	28	32
											4	7	11	14	17	21	24	28	31
							1004	1038	1072	1106	3	7	10	14	17	20	24	27	30
13	1139	1173					1335				3	7	10	13	17	20	23	27	30
			1206	1239	1271	1303					3	6	10	13	16	19	23	26	29
								1367	1399	1430	3	6	9	13	16	19	22	25	28
14	1461	1492					1644	1673			3	6	9	13	16	19	22	25	28
			1523	1553	1584	1614			1703	1732	3	6	9	11	14	17	20	23	26
15	1761	1790	1818	1847	1875	1903	1931				3	6	9	11	14	17	20	23	26
								1959	1987	2014	3	5	8	11	14	16	19	22	25
16	2041	2068	2095	2122	2148	2175	2201	2227			3	5	8	11	13	16	19	21	24
									2253	2279	3	5	8	10	13	15	18	20	23
17	2304	2330	2355	2380	2405	2430					3	5	8	10	13	15	18	20	23
							2455	2480	2504	2529	2	5	7	10	12	15	17	19	22
18	2553	2577	2601	2625	2648	2672	2695	2718			2	5	7	9	12	14	16	19	21
									2742	2765	2	5	7	9	11	13	16	18	20
19	2788	2810	2833	2856	2878	2900					2	4	7	9	11	14	16	18	20
							2923	2945	2967	2989	2	4	6	8	11	13	15	17	19
20	3010	3032	3054	3075	3096						2	4	6	8	11	13	15	17	19
						3118	3139	3160	3181	3201	2	4	6	8	10	12	14	17	19
21	3222	3243	3263	3284	3304	3324	3345	3365	3385	3404	2	4	6	8	10	12	14	16	18
22	3424	3444	3464	3483	3502	3522	3541	3560	3579	3598	2	4	6	8	10	12	14	15	17
23	3617	3636	3655	3674	3692	3711	3729	3747	3766	3784	2	4	6	7	9	11	13	15	17
24	3802	3820	3838	3856	3874	3892	3909	3927	3945	3962	2	4	5	7	9	12	12	14	16
25	3979	3997	4014	4031	4048	4065	4082	4099	4116	4133	2	3	5	7	9	10	12	14	15

Anexa 5. Continuare

Nr.	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
26	4150	4160	4183	4200	4216	4232	4249	4265	4281	4298	2	3	5	7	8	10	11	13	15
27	4314	4330	4346	4362	4378	4393	4409	4425	4440	4456	2	3	5	6	8	9	11	13	14
28	4472	4487	4502	4518	4533	4548	4564	4579	4594	4609	2	3	5	6	8	9	11	12	14
29	4624	4639	4654	4669	4683	4698	4713	4728	4742	4754	1	3	4	6	7	9	10	12	14
30	4771	4786	4800	4814	4829	4843	4857	4871	4886	4900	1	3	4	6	7	9	10	11	13
31	4914	4928	4942	4955	4969	4983	4997	5011	5024	5038	1	3	4	6	7	8	10	11	12
32	5051	5065	5079	5092	5105	5119	5132	5145	5159	5172	1	3	4	5	7	8	9	5	12
33	5185	5198	5211	5224	5237	5250	5263	5276	5289	5302	1	3	4	5	6	8	9	11	12
34	5315	5328	5340	5353	5366	5378	5391	5403	5416	5428	1	3	4	5	6	8	9	10	11
35	5441	5453	5465	5478	5490	5502	5514	5527	5539	5551	1	2	4	5	6	7	9	10	11
36	5563	5575	5587	5599	5611	5623	5635	5647	5658	5670	1	2	4	5	6	7	8	10	11
37	5682	5694	5705	5717	5729	5740	5752	5763	5775	5786	1	2	3	5	6	7	8	10	10
38	5798	5809	5821	5832	5843	5855	5866	5877	5888	5899	1	2	3	5	6	7	8	9	10
39	5911	5922	5933	5944	5955	5966	5977	5988	5999	6010	1	2	3	4	5	7	8	9	10
40	6021	6031	6042	6053	6064	6075	6085	6096	6107	6117	1	2	3	4	5	6	8	9	10
41	6128	6138	6149	6160	6170	6180	6191	6201	6212	6222	1	2	3	4	5	6	8	9	9
42	6232	6243	6253	6263	6274	6284	6294	6304	6314	6325	1	2	3	4	5	6	7	8	9
43	6335	6345	6355	6365	6375	6385	6395	6405	6415	6425	1	2	3	4	5	6	7	8	9
44	6435	6444	6454	6464	6474	6484	6493	6503	6513	6522	1	2	3	4	5	6	7	8	9
45	6532	6542	6551	6561	6571	6580	6590	6599	6609	6618	1	2	3	4	5	6	7	8	9
46	6628	6637	6646	6656	6665	6675	6684	6693	6702	6712	1	2	3	4	5	6	7	7	8
47	6721	6730	6739	6749	6758	6767	6776	6785	6794	6803	1	2	3	4	5	5	7	7	8
48	6812	6821	6830	6839	6848	6857	6866	6875	6884	6893	1	2	3	4	4	5	6	7	8
49	6902	6911	6920	6928	6937	6946	6955	6964	6972	6981	1	2	3	4	4	5	6	7	8
50	6990	6998	7007	7016	7024	7033	7042	7050	7059	7067	1	2	3	3	4	5	6	7	8
51	7076	7084	7093	7101	7110	7118	7126	7135	7143	7152	1	2	3	3	4	5	6	7	8
52	7160	7168	7177	7185	7193	7202	7210	7218	7226	7235	1	2	2	3	4	5	6	7	7
53	7243	7251	7259	7267	7275	7284	7292	7300	7308	7316	1	2	2	3	4	5	6	6	7
54	7324	7332	7340	7348	7356	7364	7372	7380	7388	7396	1	2	2	3	4	5	6	6	7
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	6	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7

Anexa 5. Continuare

Nr.	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	6
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	6
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	6
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	6
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	5
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	5
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	5
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	5
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	5
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	5
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	5
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	5
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	5
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	5
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	5
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	5
84	9143	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	5
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	5
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	5
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	4
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	4
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	4
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	4
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	4

Anexa 5. Continuare

Nr.	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	-1	2	3	4	5	6	7	8	9
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	4
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	4
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	4
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	4
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	4
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	4
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	4
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	4	4

Anexa 6

ANTILOGARITMI

m	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
,00	1000	1002	1005	1007	1009	1012	1014	1016	1019	1021	0	0	1	1	1	1	2	2	2
,01	1023	1026	1028	1030	1033	1035	1038	1040	1042	1045	0	0	1	1	1	1	2	2	2
,02	1047	1050	1052	1054	1057	1059	1062	1064	1067	1069	0	0	1	1	1	1	2	2	2
,03	1072	1074	1076	1079	1081	1084	1086	1089	1091	1094	0	0	1	1	1	1	2	2	2
,04	1096	1099	1102	1104	1107	1109	1112	1114	1117	1119	0	1	1	1	1	2	2	2	2
,05	1122	1125	1127	1130	1132	1135	1138	1140	1143	1146	0	1	1	1	1	2	2	2	2
,06	1148	1151	1153	1156	1159	1161	1164	1167	1169	1172	0	1	1	1	1	2	2	2	2
,07	1175	1178	1180	1183	1186	1189	1191	1194	1197	1199	0	1	1	1	1	2	2	2	2
,08	1202	1205	1208	1211	1213	1216	1219	1222	1225	1227	0	1	1	1	1	2	2	2	2
,09	1230	1233	1236	1239	1242	1245	1247	1250	1253	1256	0	1	1	1	1	2	2	2	2
,10	1259	1262	1265	1268	1271	1274	1276	1279	1282	1285	0	1	1	1	1	2	2	2	2
,11	1288	1291	1294	1297	1300	1303	1306	1309	1312	1315	0	1	1	1	1	2	2	2	2
,12	1318	1321	1324	1327	1330	1334	1337	1340	1343	1346	0	1	1	1	1	2	2	2	2
,13	1349	1352	1355	1358	1361	1365	1368	1371	1374	1377	0	1	1	1	1	2	2	2	2

Anexa 6. Continuare

m	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
.14	1380	1384	1387	1390	1393	1396	1400	1403	1406	1409	0	1	1	1	2	2	2	3	3
.15	1413	1416	1419	1422	1426	1429	1432	1435	1439	1442	0	1	1	1	2	2	2	3	3
.16	1445	1449	1452	1455	1459	1462	1466	1469	1472	1476	0	1	1	1	2	2	2	3	3
.17	1479	1483	1486	1489	1493	1496	1500	1503	1507	1510	0	1	1	1	2	2	2	3	3
.18	1514	1517	1521	1524	1528	1531	1535	1538	1542	1545	0	1	1	1	2	2	2	3	3
.19	1549	1552	1556	1560	1563	1567	1570	1574	1578	1581	0	1	1	1	2	2	3	3	3
.20	1585	1589	1592	1596	1600	1603	1607	1611	1614	1618	0	1	1	1	2	2	3	3	3
.21	1622	1626	1629	1633	1637	1641	1644	1648	1652	1656	0	1	1	1	2	2	3	3	3
.22	1660	1663	1667	1671	1675	1679	1683	1687	1690	1694	0	1	1	1	2	2	3	3	4
.23	1698	1702	1706	1710	1714	1718	1722	1726	1730	1734	0	1	1	1	2	2	3	3	4
.24	1738	1742	1746	1750	1754	1758	1762	1766	1770	1774	0	1	1	1	2	2	3	3	4
.25	1778	1782	1786	1791	1795	1799	1803	1807	1811	1816	0	1	1	1	2	2	3	3	4
.26	1820	1824	1828	1832	1837	1841	1845	1849	1854	1858	0	1	1	1	2	2	3	3	4
.27	1862	1866	1871	1875	1879	1884	1888	1892	1897	1901	0	1	1	1	2	2	3	3	4
.28	1905	1910	1914	1919	1923	1928	1932	1936	1941	1945	0	1	1	1	2	2	3	3	4
.29	1950	1954	1959	1963	1968	1972	1977	1982	1986	1991	0	1	1	1	2	2	3	3	4
.30	1995	2000	2004	2009	2014	2018	2023	2028	2032	2037	0	1	1	1	2	2	3	3	4
.31	2042	2046	2051	2056	2061	2065	2070	2075	2080	2084	0	1	1	1	2	2	3	3	4
.32	2089	2094	2099	2104	2109	2113	2118	2123	2128	2133	0	1	1	1	2	2	3	3	4
.33	2138	2143	2148	2153	2158	2163	2168	2173	2178	2183	0	1	1	1	2	2	3	3	4
.34	2188	2193	2198	2203	2208	2213	2218	2223	2228	2234	1	1	1	2	2	3	3	4	4
.35	2239	2244	2249	2254	2259	2265	2270	2275	2280	2286	1	1	1	2	2	3	3	4	4
.36	2291	2296	2301	2307	2312	2317	2323	2328	2333	2339	1	1	1	2	2	3	3	4	4
.37	2344	2350	2355	2360	2366	2371	2377	2382	2388	2393	1	1	1	2	2	3	3	4	4
.38	2399	2404	2410	2415	2421	2427	2432	2438	2443	2449	1	1	1	2	2	3	3	4	4
.39	2455	2460	2466	2472	2477	2483	2489	2495	2500	2506	1	1	1	2	2	3	3	4	4
.40	2512	2518	2523	2529	2535	2541	2547	2553	2559	2564	1	1	1	2	2	3	3	4	4
.41	2570	2576	2582	2588	2594	2600	2606	2612	2618	2624	1	1	1	2	2	3	3	4	4
.42	2630	2636	2642	2649	2655	2661	2667	2673	2679	2685	1	1	1	2	2	3	3	4	4
.43	2692	2698	2704	2710	2716	2723	2729	2735	2742	2748	1	1	1	2	2	3	3	4	4
.44	2754	2761	2767	2773	2780	2786	2793	2799	2805	2812	1	1	1	2	2	3	3	4	4
.45	2818	2825	2831	2838	2844	2851	2858	2864	2871	2877	1	1	1	2	2	3	3	4	4
.46	2884	2891	2897	2904	2911	2917	2924	2931	2938	2944	1	1	1	2	2	3	3	4	4

m	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
.47	2951	2958	2865	2972	2979	2985	2992	2999	3006	3013	1	1	2	3	3	4	5	6	6
.48	3020	3027	3034	3041	3048	3055	3062	3069	3076	3083	1	1	2	3	4	4	5	6	6
.49	3090	3097	3105	3112	3119	3126	3133	3141	3148	3155	1	1	2	3	4	4	5	6	6
.50	3162	3170	3177	3184	3192	3199	3206	3214	3221	3228	1	1	2	3	4	4	5	6	7
.51	3236	3243	3251	3258	3266	3273	3281	3289	3296	3304	1	2	2	3	4	5	5	6	7
.52	3311	3319	3327	3334	3342	3350	3357	3365	3373	3381	1	2	2	3	4	5	5	6	7
.53	3388	3396	3404	3412	3420	3428	3436	3443	3451	3459	1	2	2	3	4	5	6	6	7
.54	3467	3475	3483	3491	3499	3508	3516	3524	3532	3540	1	2	2	3	4	5	6	6	7
.55	3548	3556	3565	3573	3581	3589	3597	3606	3614	3622	1	2	2	3	4	5	6	7	7
.56	3631	3639	3648	3656	3664	3673	3681	3690	3698	3707	1	2	3	3	4	5	6	7	8
.57	3715	3724	3733	3741	3750	3758	3767	3776	3784	3793	1	2	3	3	4	5	6	7	8
.58	3802	3811	3819	3828	3837	3846	3855	3864	3873	3882	1	2	3	4	4	5	6	7	8
.59	3890	3899	3908	3917	3926	3936	3945	3954	3963	3972	1	2	3	4	5	5	6	7	8
.60	3981	3990	3999	4009	4018	4027	4036	4046	4055	4064	1	2	3	4	5	6	6	7	8
.61	4074	4083	4093	4102	4111	4121	4130	4140	4150	4159	1	2	3	4	5	6	7	8	9
.62	4169	4178	4188	4198	4207	4217	4227	4236	4246	4256	1	2	3	4	5	6	7	8	9
.63	4266	4276	4285	4295	4305	4315	4325	4335	4345	4355	1	2	3	4	5	6	7	8	9
.64	4365	4375	4385	4395	4406	4416	4426	4436	4446	4456	1	2	3	4	5	6	7	8	9
.65	4467	4477	4487	4498	4508	4519	4529	4539	4550	4560	1	2	3	4	5	6	7	8	9
.66	4571	4581	4592	4603	4613	4624	4634	4645	4656	4667	1	2	3	4	5	6	7	9	10
.67	4677	4688	4699	4710	4721	4732	4742	4753	4764	4775	1	2	3	4	5	7	8	9	10
.68	4786	4797	4808	4819	4831	4842	4853	4864	4875	4887	1	2	3	4	6	7	8	9	10
.69	4898	4909	4920	4932	4943	4955	4966	4977	4989	5000	1	2	3	5	6	7	8	9	10
.70	5012	5023	5035	5047	5058	5070	5082	5093	5105	5117	1	2	4	5	6	7	8	9	11
.71	5129	5140	5152	5164	5176	5188	5200	5212	5224	5236	1	2	4	5	6	7	8	10	11
.72	5248	5260	5272	5284	5297	5309	5321	5333	5346	5358	1	3	4	5	6	7	9	10	11
.73	5370	5383	5395	5408	5420	5433	5445	5458	5470	5483	1	3	4	5	6	8	9	10	11
.74	5495	5508	5521	5534	5546	5559	5572	5585	5598	5610	1	3	4	5	6	8	9	10	11
.75	5623	5636	5649	5662	5675	5689	5702	5715	5728	5741	1	3	4	5	7	8	9	10	12
.76	5754	5768	5781	5794	5808	5821	5834	5848	5861	5875	1	3	4	5	7	8	9	11	12
.77	5888	5902	5916	5929	5943	5957	5970	5984	5998	6012	1	3	4	5	7	8	10	11	12
.78	6026	6039	6053	6067	6081	6095	6109	6124	6138	6152	1	3	4	6	7	8	10	11	13
.79	6166	6180	6194	6209	6223	6237	6252	6266	6281	6295	1	3	4	6	7	9	10	11	13

Anexa 5. Continuare

m	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
,80	6310	6324	6339	6353	6368	6383	6397	6412	6427	6442	1	3	4	6	7	9	10	12	13
,81	6457	6471	6486	6501	6516	6531	6546	6561	6577	6592	2	3	5	6	8	9	11	12	14
,82	6607	6622	6637	6653	6668	6683	6699	6714	6730	6745	2	3	5	6	8	9	11	12	14
,83	6761	6776	6792	6808	6823	6839	6855	6871	6887	6902	2	3	5	6	8	9	11	13	14
,84	6918	6934	6950	6966	6982	6998	7015	7031	7047	7063	2	3	5	6	8	10	11	13	15
,85	7079	7096	7112	7129	7145	7161	7178	7194	7211	7228	2	3	5	7	8	10	12	13	15
,86	7244	7261	7278	7295	7311	7328	7345	7362	7379	7396	2	3	5	7	8	10	12	13	15
,87	7413	7430	7447	7464	7482	7499	7516	7534	7551	7568	2	3	5	7	9	10	12	14	16
,88	7586	7603	7621	7638	7656	7674	7691	7709	7727	7745	2	4	5	7	9	11	12	14	16
,89	7762	7780	7798	7816	7834	7852	7870	7889	7907	7925	2	4	5	7	9	11	13	14	16
,90	7943	7962	7980	7998	8017	8035	8054	8072	8091	8110	2	4	6	7	9	11	13	15	17
,91	8128	8147	8166	8185	8204	8222	8241	8260	8279	8299	2	4	6	8	9	11	13	15	17
,92	8318	8337	8356	8375	8395	8414	8433	8453	8472	8492	2	4	6	8	10	12	14	15	17
,93	8511	8531	8551	8570	8590	8610	8630	8650	8670	8690	2	4	6	8	10	12	14	16	18
,94	8710	8730	8750	8770	8790	8810	8831	8851	8872	8892	2	4	6	8	10	12	14	16	18
,95	8913	8933	8954	8974	8995	9016	9036	9057	9078	9099	2	4	6	8	10	12	15	17	19
,96	9120	9141	9162	9183	9204	9226	9247	9268	9290	9311	2	4	6	8	11	13	15	17	19
,97	9333	9354	9376	9397	9419	9441	9462	9484	9506	9528	2	4	7	9	11	13	15	17	20
,98	9550	9572	9594	9616	9638	9661	9683	9705	9727	9750	2	4	7	9	11	13	16	18	20
,99	9772	9795	9817	9840	9863	9886	9908	9931	9954	9977	2	5	7	9	11	14	16	18	20

Introduction

Part I. CHEMICAL THERMODYNAMICS

Chapter I. 1. Thermochemistry	14
I.1.1. General notions	14
I.1.1.1. Heat tone. Basic notions and methods of determination	15
I.1.1.2. Heat capacity	17
I.1.1.3. Basic principles and concept of calorimetry	19
I.1.1.4. Calorimetric calculations	27
I.1.2. Practical works	31
A. Determination of heat tones of physical and chemical processes with calorimetric measuring	31
A.1. Heat capacities and heat of blending	31
Work 1. Determination of heat capacity	31
Work 2. Determination of dilution and dissolution enthalpy	35
Work 3. Determination of liquids blending enthalpy	41
A.2. Latent heat of liquid evaporation. Trauton's rule	44
Work 4. Determination of volatile liquids evaporation heat. Determination of heat of liquid evaporation at the boiling point	47
A.3. Hess's law on heat of hydration	50
Work 5. Determination of CuSO_4 hydration heat	50
A.4. Reaction in solutions and their heat tones. Thermochemical cycles	52
Work 6. Determination of heat tone of a reaction with sediment formation	55
Work 7. Determination of the neutralization heat	59
A.5. Combustion and formation heat. Calorimetric bomb	62
Work 8. Heat of combustion. Determination of the heat of substance formation based on the heat of combustion	62
B. Thermic effect and concentration. Thermometrical and enthalpical titration	66
B.1. Quantitative dependence of thermal effects and concentration	66
B.2. Instruments used in thermometrical and enthalpical titration	70
Work 9. Thermometrical titration HCl with NaOH	73
Work 10. Thermometrical titration $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ with $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	74
Work 11. Thermometrical titration Zn^{2+} with tartrate of sodium	75
Work 12. Analysis of mixture Ca^{2+} and Mg^{2+} by thermometrical titration	75
Work 13. Determination of ions concentration $\text{Cr}(\text{IV})$ by enthalpical titration	75
Work 14. Determination of calcium maintenance by enthalpical titration	78
Work 15. Determination of magnesium maintenance by enthalpical titration	78
C. Thermodynamic methods. Differential thermal analysis (DTA) and differential calorimetry with compensation of calorimetric forces (CCF)	78
C.1. Basic principles and necessary instruments	78
C.1.1. Differential thermal analysis	78

C.1.2. Differential calorimetry and compensation of calorimetric forces	81
C.2. Construction of thermal curves. Calculation of thermal effect	82
Work 16. Determination of physical and chemical phenomena by thermodynamic methods	85
16.1. Differential thermal analysis of crystal substance. Phenomena of melting-crystallization	85
16.2. Determination of two-components mixture of salts by DTA method	86
16.3. Thermal analysis of hydrate complexes	86
16.4. Determination of thermal effect for reaction in solid phase	88
16.5. DTA and CCF in the study of polymers	89
16.5.1. Melting and crystallization of polymer. Determination of melting enthalpy, melting entropy and power of crystal purity of polymer	89
16.5.2. Determination of transition temperature of a T_g polymer	91
D. Uncalorimetric methods of thermal effects determination	94
Chapter 1.2. Phases equilibrium	95
I.2.1. Theoretical notions	95
I.2.2. Practical works	99
A. One-component system	99
A.1. Equilibrium of liquid-steam and of solid substance—steam. Diagram of state	99
Work 1. Determination of the pressure of saturated steam over clean solvent and dependence on temperature. Determination of the latent molar heat of evaporation	99
Work 2. Determination of the steam pressure of a solid substance. Enthalpy determination	105
B. Two-components systems	107
B.1. Equilibrium liquid-steam for two-components system which has components dissolving each other without limitation. Izobarnal and isothermal diagrams for ideal and non-ideal systems	107
Work 1. Construction of izobarnal diagrams in acetonebenzol system	112
Work 2. Izobarnal diagram in two-components system with azeotrop. Calculation of coefficients of activity in ethanol-benzene system	115
Work 3. Abulioscope method of determination of the molar mass of unvolatile substance.	119
B.2. Equilibrium liquid-steam in a system which consists of two non-mixed liquids	125
Work 4. Determination on the boiling point of a mixture of unmixing liquids and calculation of the molar mass of one of the components	125
B.3. Equilibrium liquid-liquid for two-components systems	128
Work 5. Determination of the mutual solubility of two liquids. Diagrams of mutual solubility	128
B.4. Equilibrium solid-liquid for two-components systems	131
B.4.1. Types of equilibrium liquid-solid and specific diagrams of equilibrium	131
B.4.2. Equilibrium dilute solution-solid solvent. Cryoscopy and possibility of application of the cryoscopic method	134
Work 6. Determination of the molar mass for a non-electrolyte by cryoscopic methods	137
Work 7. Determination of the molar mass by microscopical method — Rast's method	139
Work 8. Cryoscopy of electrolytes solutions	140
Work 9. Determination of the osmotic coefficient and of the activity coefficients by cryoscopic measures	143
B.4.3. Equilibrium concentrated solution-solid solute	145
Work 10. Determination of the heat of dissolution using data on	

solubility	146
B.4.4. Equilibrium liquid solution-(melt) solid substance	149
Work 11. Phase diagram in systems with mix-crystals	149
Work 12. State diagram in systems with eutectic point Thermal analysis in systems where mix-crystals can not be formed	153
Work 13. Thermal analysis of an alloy	156
C. Three-components systems	157
C.1. Equilibrium liquid-liquid in three-components systems	158
Work 14. Distribution of substance between two immisible solvents. Nernst's low of distribution	158
Work 15. Experimental determination of solubility curve in three- components system. Gibb's diagram	162
Chapter I.3. Liquid solutions. Properties of solutions of some structur- es as thermodynamic parameters obtained by measurements in solutions	166
I.3.1. Theoretical notions	166
I.3.2. Laboratory works	169
I.3.2.1. Partial molar size. Parameters of blending and excess in li- quid solutions	169
Work 1. Correlation between volume and composition of mixture. Determination of molar volumes, volumes of mixing and excess volumes	169
Work 2. Determination of excess enthalpy in two-components solu- tions	175
I.3.2.2. Colligative properties of solutions. Possibilities of using them for definition of the molar mass of high molecular substances	176
Work 3. Osmometry by pressure steam, thermometric method of molar mass measurement of micro and macro molecules	178
Work 4. Cryoscopy of micro and macro molecules.	183
I.3.2.3. Determination of some constitutional-thermodynamic measure- ments in solution of hydromolecular substances	185
Work 5. Determination of average molecular weight and virial coefficients by measurements of osmotic pressure	185
Work 6. Diffusion of light polymer solution. Determination of molar mass, of virial coefficient and values of molecules in solutions	190
Work 7. Determination of the molar mass and configuration of macro molecules in solution by viscosimetry	195
Chapter I.4. Chemical equilibrium	198
I.4.1. Theoretical notions	198
I.4.2. Laboratory works	203
A. Chemical equilibrium in homogeneous gas systems	203
Work 1. Determination of equilibrium constant and ΔG_r , t . ΔH , ΔS_r^0 — values for the reaction between CO_2 (g) and H_2 (g) (small pressure)	203
B. Chemical equilibrium in homogeneous liquid systems	206
Work 2. Dissociation nitrogen tetraoxide. Thermodynamic investi- gation of the reaction $\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{NO}_2$	206
Work 3. Investigation of the reaction $\text{H}_2 + \text{I}^- \rightarrow \text{I}_3^-$ in aqueous solu- tions	208
Work 4. Spectrophotometric investigation of the reaction of transfor- mation of methane yellow indicator in acid medium. De- termination of K_c , $\Delta G_{r,T}$, ΔH_r^0 , ΔS_r^0	213
Work 5. Determination of instability constant of the complex com- posed by chloranyl and albocarbon in CCl_4	215

B.1. Suggestions for another works	217
C. Chemical equilibrium in heterogeneous systems	218
Work 6. Determination of equilibrium constants and enthalpy of the reduction reaction COCl_2 by H_2	218
C.1. Suggestions for another works	222

PART II. CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

Chapter II. 1. Theoretical views	224
II.1.1. Reaction rate	225
II.1.2. The law of mass action	227
II.1.3. The order and the molecularity of reaction	228
II.1.4. The kinetics of simple reactions	232
II.1.5. The kinetics of complex reactions	236
II.1.6. The influence of the temperature on the reaction rate. The activation energy	242
II.1.7. Some views on the theories of chemical kinetics	244
II.1.8. Chain and photochemical reactions	251
II.1.9. Homogeneous catalysis	258
II.1.10. Heterogeneous catalysis	267
II.1.11. Fermentation catalysis	276
Chapter II.2. Laboratory works	279
A. Study of decomposition reactions	279
Work 1. The study of the decomposition reaction of magnesia oxalate complexon $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$	279
Work 2. The study of the decomposition reaction of murexide in acid medium	286
Work 3. Study of the kinetics of chemical reactions of CO^{3+} complex ions activation (acid hydrolysis) by the calorimetric method	289
Work 4. Study of the kinetics of hydrolysis reaction of acetic anhydride by means of electroconductivity	292
Work 5. Study of decomposition reaction of carbamide in aqueous solution by means of electroconductivity	300
Work 6. Saponification of ethyl acetate by alkali	304
B. Kinetics of chain and photochemical reactions	312
Work 1. Oxidation of izopropylbenzene in liquid phase	312
Work 2. Study of mechanism and kinetics of photochemical decomposition of hydrogen peroxide	318
Work 3. Determination of quantum result when hydrogen peroxide is decomposed	324
Work 4. Investigation of kinetics of methylmetacrylate	328
C. Acid base catalysis	333
Work 1. Sugar inversion	333
Work 2. Mutation of glucose	340
Work 3. Iodination of acetone	347
Work 4. The hydrolysis of ethyl acetate in acid medium	352
D. Homogeneous catalysis by ions and coordination compounds of transitional metals	359
Work 1. Homogeneous catalysis by coordination compounds of manganese bicarbonate	359
Work 2. Catalysis decomposition of hydrogen peroxide by iron (II) ions	372
Work 3. Catalysis decomposition of hydrogen peroxide by ammoniac complexes of copper (II)	383
Work 4. Determination of catalyst composition of Mn(II)-O-phen-	

	H ₂ O ₂ system	390
Work 5.	Determination of catalyst composition in Mn(II)-a'dipyridine-H ₂ O ₂ system	396
Work 6.	Decomposition of hydrogen peroxide catalysed by complex compounds of Ni(II) with monoethanol amine	402
	E. Heterogeneous catalysis	407
Work 1.	Heterogeneous catalytic decomposition of hydrogen peroxide	407
Work 2.	Catalytic dehydration of ethanol in a stream	413
Work 3.	Heterogeneous catalytic decomposition of methanol	417
	F. Fermentation analysis, vibration reactions	420
Work 1.	Kinetics and mechanism of the reaction of catalytic hydrolysis by n-nitranilide-N-benzoyl-arginine trypsin	420
Work 2.	Vibration reactions	424
Work 3.	Dissolution of the marble in hydrochloric acid	428
Work 4.	Thermal decomposition of potassium permanganate	433
Bibliografie		441

PART III. ELECTROCHEMISTRY

Chapter III.1.	Electric conductivity of electrolyte solutions	442
III.1.1.	Basic theoretical concepts	442
III.1.2.	Electric conductivity of nonaqueous electrolyte solutions	445
III.1.3.	Dependence of equivalent electric conductivity on temperature	447
III.1.4.	Ostwald's Law of dilution	448
Work 1.	Measuring of electric conductivity of electrolyte solutions	449
Work 2.	Study of electric conductivity of electrolyte solutions in dependence of concentration	452
Work 3.	Study of the influence of temperature on equivalent electric conductivity and viscosity of electrolyte solutions in water and mixtures: water-organic diluent	454
III.1.5.	Conductometric titration	456
Work 4.	Definition of equivalent point and electrolyte solution concentration based on conductometric titration	459
Work 5.	Definition of solubility and thermodynamic functions of dissolution of low solubility salts based on conductometric titration	460
Chapter III.2.	Transfer numbers in solution	462
III.2.1.	Concept of transfer numbers	462
III.2.2.	Method of Hyttorf	463
Work 1.	Definition of transfer ions numbers in the sulfuric acid solution	470
Work 2.	Definition of transfer numbers in aqueous solution of potassium chloride	472
III.2.3.	Method of movable surfaces	473
Work 3.	Definition of transfer numbers by movable surfaces method	476
Chapter III.3.	Thermodynamics of electrochemical systems	476
III.3.1.	Electromotive force (EMF) of electrochemical cells	477
III.3.2.	Thermodynamics of reversible electrochemical systems	481
III.3.3.	Classification of electrodes	484
III.3.4.	Galvanic cells	489
Work 1.	Definition of electromoving force of electrochemical cell	492
Work 2.	Definition of the influence of temperature on EMF of an electrochemical cell and calculation of thermodynamic reaction values occuring in the cell	499
Work 3.	Definition of activity coefficient by EMF measuring	500
III.3.5.	Potentiometric titraton	504

Work 4. Potentiometric definition of constant decomposition of a weak acid	509
Work 5. Definition of the thermodynamic functions of Redox reactions by potentiometric titration method	514
Work 6. Diffusion potential of electrochemical cells consisting of II-kind electrode	516
Work 7. Solubility of hydroxide and sedimentation, pH	517
Chapter III.4. Electrochemical kinetics	520
III.4.1. Electrochemical reaction rate. Overstrain on the electrodes	520
III.4.2. Electrochemical kinetics on the mercurial drop electrode	525
III.4.3. Maximums on the polarization curves	531
III.4.4. Polarographic method in conditions of mixed kinetics	532
III.4.5. Polarographic cell and technique of getting polarogram	535
Work 1. Potential decomposition and discharge potential	538
Work 2. Study of dependence of limiting diffusive current on reductible substance concentrations	541
Work 3. Study of dependence of limiting diffusive current on height of mercurial column and lifetime of the drop	542
Work 4. Study of kinetics of discharge H_3O^+ ion on the drop mercurial electrode	542
Work 5. Influence of the electrical double layer on the discharge H_3O^+ ions rate	542
Work 6. Influence of oxygen presence and absence on the polarographic curves	543
III.4.6. Study of electrochemical kinetics of the revolving electrode	543
References	544

P A R T IV Colloid chemistry

Chapter IV.1. Introduction	546
IV.1.1. The subject of colloid chemistry. General characteristics of dispersed systems	546
Chapter IV.2. Physical chemistry of bounding surfaces	550
IV.2.1. General surface phenomena	550
IV.2.1.1. Peculiarities of interface. Thermodynamic of the surface layer	550
IV.2.1.2. Phenomena of wetting and capillarity	556
IV.2.1.3. The methods of surface tension determination.	562
Work 1. The dependence of clean liquids surface tension and temperature. Determination of liquid general surface energy	571
Work 2. The investigation of adsorption layers effect on wetting. Determination of adherency work	572
Work 3. The determination of surface tension on liquid-liquid interface. Antonov's rule	574
Chapter IV.3. Phenomena of adsorption	575
IV.3.1. General notions	575
IV.3.2. Adsorption on liquid surfaces	578
IV.3.3. Rule of Traube-Duclaux	584
IV.3.4. Isotherm of thin layers	585
IV.3.5. Adsorption from solutions on solid surfaces	587
IV.3.6. Adsorption of electrolytes. Ion-exchange adsorption	591
Work 4. The adsorption of surface-active agents on liquid-gas interface	595
Work 5. The investigation of the surface activity of surface-active agents of homologues substances	597
Work 6. The adsorption of surface-active agents from solutions on	

solid adsorbers. Determination of adsorber specific surface	598
Work 7. The adsorption of organic acids from solutions on solid adsorbers surface area	599
Work 8. The adsorption of surface-active agents from solutions on adsorbent carbon surface area	601
Work 9. The investigation of ion-exchange adsorption by potentiometric method	603
Work 10. The investigation of ion-exchange equilibrium.	605
Chapter IV.4. Production and cleaning of colloid systems	607
IV.4.1. Production of lyophobic colloids by condensation	607
IV.4.2. Production of dispersoids by means of dispergation.	612
IV.4.3. Colloids cleaning methods	614
Work 11. Production and cleaning of colloid solutions.	616
Chapter IV.5. Molecular-kinetical properties of dispersoids	620
IV.5.1. Brown's migration	621
IV.5.2. Diffusion	622
IV.5.3. The equilibrium of sedimentation	623
IV.5.4. Sedimentation. Sedimental analysis	624
Work 12. The sedimental analysis of suspension in presence of gravity field	633
Chapter IV.6. Optical properties of dispersoids	
IV.6.1. Diffusion and adsorption of light in colloid systems	634
IV.6.2. The optical methods of colloids investigation	637
Work 13. The determination of dispersal particles size submitted to Rayleigh's equation by turbulent flow method	641
Work 14. The determination of dispersal particles size which is not submitted to Rayleigh's equation by turbulent flow method	643
Chapter IV.7. Electrokinetic properties of dispersal systems	
IV.7.1. Electrokinetic phenomena. The structure of electrical double layer	644
Work 15. The determination of electrokinetic potential for iron hydroxide colloid by means of endosmosis	654
Work 16. The determination of albumen isoelectrical point	655
Chapter IV.8. Stability and destruction of dispersal systems	659
IV.8.1. Basic notions of the modern theory of coagulation	659
Work 17. The determination of coagulation critical concentration for a lyophobic colloid. Stabilization of lyophobic colloid by high molecular compounds	666
Work 18. The investigation of double coagulation phenomenon (irregular flocs by coagulation) by photometrical method	671
Chapter IV.9. Microheterogeneous systems.	673
IV.9.1. Emulsions	673
IV.9.2. Foams	676
Work 19. Production and phases change of emulsions	679
Work 20. Production of concentrated emulsions by mechanical mixing	680
Work 21. Production of foam and its stability investigation	681
Work 22. The determination of capillary pressure in Plateau-Gibbs channels	683
Chapter IV.10. Colloid surface-active agents.	684
Work 23. The determination of micellification critical concentration	691
Work 24. The study of suprafactive agent's capacity of the solu-	

bilization	693
Work 25. Hydrophilic-lypophilic balance determination (HLB)	695
Chapter IV.11. Structural and mechanical properties of dispersal systems	696
IV.11.1. The notion of viscosity and rheology. Structure and rheological properties of dispersal systems	696
V.11.2. Methods of viscosity determination	702
Work 26. The examination of Einstein's formula application	706
Work 27. The investigation of cross-linked liquid viscosity by capillary viscosimetry	707
References	711
Annex I	712
Annex II	739
Annex III	742
Annex IV	743
Annex V	745
Annex VI	748

